

Metathese von 1-Buten an Rheniumoxiddkatalysatoren

- Untersuchungen zur Kinetik der Desaktivierung -

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Alexander Zipp
aus Heppenheim a. d. B.

Berichterstatter	Prof. Dr. H. Vogel
Mitberichterstatter	Prof. Dr. H. Plenio
Tag der Einreichung	28.03.2005
Tag der mündlichen Prüfung	09.05.2005

Darmstadt 2005

D 17

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Vogel für die interessante Aufgabenstellung und das rege Interesse an meiner Arbeit, Herrn Alfons Drochner für die fruchtbaren Diskussionen, meinem Kollegen Arndt Griebel und meinen ehemaligen Kollegen Jan Kunert und Susanne Phillip für die seelische Unterstützung bei meinen zahlreichen Tiefschlägen, der BASF AG für die finanzielle und materielle Unterstützung sowie deren Mitarbeiter Herrn Böhling und Herrn Heissler für die Hilfestellungen, den Mitarbeitern des Fachbereichs Materialwissenschaft für die Durchführung einiger Untersuchungsmethoden und zu guter Letzt den Mitarbeitern des Arbeitskreis von Prof. Vogel für das nette Arbeitsklima.

für meinen verstorbenen Großvater, der mich zum Chemiestudium ermutigte

und

für meine Eltern, die mir durch Ihre Unterstützung das Studium überhaupt erst ermöglichten.

1	Einleitung.....	1
2	Aufgabenstellung.....	5
3	Theoretischer Teil	7
3.1	Alkenmetathese	7
3.1.1	Historie	7
3.1.2	Katalysatoren für die Alkenmetathese.....	8
3.1.2.1	Heterogene Katalysatoren.....	8
3.1.2.2	Homogene Katalysatoren	9
3.1.2.3	Immobilisierte Katalysatoren	12
3.1.2.4	Neuere Entwicklungen	13
3.1.3	Mechanismus der Alkenmetathese	16
3.1.4	Reaktionstypen der Alkenmetathese	19
3.1.4.1	Selbstmetathese	20
3.1.4.2	Gekreuzte Metathese (CM)	20
3.1.4.3	Ringschlussmetathese (RCM)	21
3.1.4.4	Ringöffnende Metathese (ROM).....	22
3.1.4.5	Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)	23
3.1.4.6	Acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET)	23
3.1.4.7	Dominometathese	24
3.1.4.8	Übersicht über die Metathesetypen	25
3.1.4.9	Gleichgewichtslage und -verschiebung	25
3.1.5	Vorteile und Anwendungen der Alkenmetathese.....	27
3.1.5.1	Metathese in der Petrochemie.....	27
3.1.5.2	Metathese als Verknüpfungsreaktion	28
3.1.5.3	Metathese zur Polymerisation	29
3.1.6	Metathese anderer Verbindungsklassen	30
3.2	Desaktivierung	32
3.2.1	Ursachen der Desaktivierung.....	33
3.2.1.1	Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche (Coking).....	33
3.2.1.2	Vergiftung aktiver Zentren (Poisoning)	34
3.2.1.3	Sintern des Katalysatormaterials (Sintering).....	37
3.2.1.4	Austrag des katalytisch aktiven Materials (Leaching)	39
3.2.1.5	Phasenumwandlungen	40
3.2.2	Vermeidung oder Umkehrung der Desaktivierung	41

3.2.3	Ökonomische Auswirkungen der Desaktivierung	45
3.2.4	Modelle für die Desaktivierung	46
3.2.5	Mathematische Modellierung der Desaktivierung.....	47
3.3	Überkritische Fluide	50
3.3.1	Der überkritische Zustand.....	51
3.3.2	Eigenschaften überkritischer Fluide.....	52
3.3.3	Katalysierte Reaktionen in überkritischen Fluiden	53
3.3.4	Katalysatorlebensdauer in überkritischen Fluiden.....	54
3.4	Reaktionssystem und Stand der Technik.....	55
3.4.1	Reaktionsnetzwerk	55
3.4.2	Reaktionsmechanismus	56
3.4.3	Initiierung der Reaktion	58
3.4.4	Katalysatoraufbau	60
3.4.5	Katalysatoraktivität	62
3.4.6	Desaktivierung	66
3.4.7	Darstellung der Butene.....	69
3.4.8	Anwendungen von 1-Buten	73
3.4.9	Anwendungen von 3-Hexen.....	74
4	Experimenteller Teil.....	77
4.1	Kinetische Untersuchungen.....	77
4.1.1	Versuchsanlage	78
4.1.2	Reaktor	82
4.1.3	Steuerung	84
4.1.4	Analytik.....	86
4.1.5	Aufzeichnung	90
4.1.6	Auswertung	91
4.2	Begleitende Untersuchungen.....	93
4.2.1	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie	93
4.2.1.1	Automatisierung der Stickstoffnachfüllung	94
4.2.1.2	Automatisierung des Probenwechsels.....	95
4.2.1.3	Automatisierung der Messwertaufzeichnung.....	96
4.2.1.4	Durchgeführte Versuche	99
4.2.2	Bestimmung der spezifischen Katalysatoroberflächen	100
5	Ergebnisse.....	101

5.1	Allgemeine Vorgehensweise.....	101
5.2	Der Katalysator	103
5.3	Durchgeführte Versuche	104
5.4	Voruntersuchungen	105
5.4.1	Bestimmung des Verweilzeitverhalten der Versuchsanlage	105
5.4.1.1	Stoßmarkierung mit Natriumchlorid in Wasser.....	106
5.4.1.2	Verdrängungsmarkierung mit 1-Hexen in 1-Penten.....	108
5.4.2	Blindversuche mit leerem Reaktor	111
5.4.3	Blindversuche mit reinem Trägermaterial.....	112
5.4.3.1	Blindversuche mit reinem Trägermaterial ohne Aktivierung.....	112
5.4.3.2	Blindversuche mit reinem Trägermaterial mit Aktivierung	114
5.5	Kinetische Untersuchungen	117
5.5.1	Typischer Umsatzverlauf.....	117
5.5.2	Typische Ausbeuteverläufe	118
5.5.3	Typische Produktselektivitäten.....	119
5.5.4	Temperaturabhängigkeit der Desaktivierung	120
5.5.5	Desaktivierung unter überkritischen Reaktionsbedingungen.....	121
5.5.6	Einfluss von Verweilzeit und Katalysatorbelastung auf die Desaktivierung	123
5.5.6.1	Konstante Katalysatormasse.....	123
5.5.6.2	Konstante Katalysatorbelastung	127
5.5.6.3	Konstante Fördermenge des Feeds	128
5.5.7	Konzentrationsabhängigkeit der Desaktivierung	130
5.5.8	Einfluss des Alkens auf die Desaktivierung.....	132
5.5.8.1	Metathese von Propen	133
5.5.8.2	Metathese von 1-Penten.....	133
5.5.8.3	Metathese von 2-Penten.....	134
5.5.8.4	Metathese von 1-Hexen.....	135
5.5.8.5	Vergleich der Alkene.....	137
5.5.9	Einfluss von Dienen auf die Desaktivierung	138
5.5.9.1	Einfluss von 1,2-Butadien	138
5.5.9.2	Einfluss von 1,3-Butadien	140
5.5.10	Einfluss von Wasser auf die Desaktivierung.....	142
5.5.11	Einfluss von Wasserstoff auf die Desaktivierung.....	145
5.5.12	Einfluss von Sauerstoff auf die Desaktivierung	147

5.5.13	Einfluss von Kohlenmonoxid auf die Desaktivierung	149
5.5.14	Einfluss von Kohlendioxid auf die Desaktivierung	150
5.5.15	Einfluss organischer Basen auf die Desaktivierung.....	151
5.5.16	Einfluss von Radikalinhibitoren auf die Desaktivierung	153
5.5.17	Einfluss von Ethen auf die Desaktivierung.....	155
5.5.18	Desaktivierung unterschiedlicher Katalysatoren	157
5.6	Spektroskopische Untersuchungen (DRIFTS)	158
5.6.1	Versuch mit 1-Buten	160
5.6.2	Versuch mit Propen.....	167
5.6.3	Versuch mit Ethen.....	170
5.6.4	Vergleich der Alkene	172
5.6.5	Versuch mit einer Buten-Ethen-Mischung	173
5.7	Spezifische Oberflächen der Katalysatoren.....	175
6	Modellierung	177
6.1	Reaktormodell	177
6.2	Kinetische Modelle.....	178
6.2.1	Metathese mit aktiven Carbenen.....	178
6.2.2	Metathese ohne aktive Carbene	182
6.2.3	Berechnungsgrundlagen.....	186
6.2.3.1	Dichte des Reaktionsmediums	186
6.2.3.2	Katalysatorvolumen	189
6.2.3.3	Hydrodynamische Verweilzeit.....	189
6.2.3.4	Analysenzeitpunkte	190
6.2.3.5	Konzentrationen	190
6.2.3.6	Katalysatorkonzentration	191
6.3	Modelldiskriminierung	192
6.3.1	Kinetische Modelle der Metathese.....	193
6.3.2	Kinetisches Modell der Desaktivierung.....	194
6.4	V Versuchsergebnisse	195
6.4.1	Temperaturabhängigkeit der Desaktivierung.....	195
6.4.2	Einfluss von Ethen	197
6.4.3	Einfluss von Wasserstoff	199
6.4.4	Einfluss von Wasser.....	201
6.4.5	Einfluss von Kohlendioxid.....	202

6.4.6	Einfluss von Sauerstoff.....	202
6.4.7	Einfluss von 1,2-Butadien	203
6.4.8	Einfluss von 1,3-Butadien	204
6.4.9	Einfluss von Pyridin	204
6.5	Diskussion der Modellierungsergebnisse.....	205
7	Zusammenfassung & Ausblick	211
7.1	Kinetischen Untersuchungen	211
7.2	Modellierung der Ergebnisse	213
7.3	Spektroskopische Untersuchungen und Oberflächenbestimmung.....	214
7.4	Ausblick	215
8	Anhang	217
8.1	Literatur.....	217
8.2	Abkürzungen und Formelzeichen	223
8.2.1	Verwendete Formelzeichen	223
8.2.2	Verwendete Abkürzungen	225
8.3	Chemikalien und Geräte.....	226
8.3.1	Verwendete Geräte und Software.....	226
8.3.2	Verwendete Chemikalien	227
8.4	Begleitende Untersuchungen	227
8.4.1	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM).....	227
8.4.2	Röntgendiffraktometrie (XRD)	229

1 Einleitung

Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.

Wilhelm Ostwald

(Nobelpreis für Chemie 1909)

Die Katalyse spielt eine zentrale Rolle in der gesamten Chemie, von der universitären Forschung bis zur industriellen Fertigung. Besonders in Zeiten stetig steigender Rohstoffpreise und eines wachsenden Umweltbewusstseins in der Industrie, der Politik und der Bevölkerung wächst das Interesse an ökologischen und gleichzeitig ökonomischen chemischen Prozessen, die ohne die Zuhilfenahme effizienter Katalysatoren nicht denkbar wären. So werden heute etwa 90 % aller chemisch technologischen Prozesse katalytisch durchgeführt. Verglichen mit unkatalysierten Prozessen gelingt es durch die meist höheren Umsätze erhebliche Mengen an Energie und Rohstoffen einzusparen sowie die Produktion unerwünschter Nebenprodukte durch die in der Regel höheren Selektivitäten zu vermeiden. Der weitaus größte Teil alltäglicher Dinge findet seinen Ursprung in katalytischen Reaktionen, wie beispielsweise Polymere für Verpackungsmaterialien und Bekleidung, Kraftstoffe für alle Arten der Fortbewegung oder für pharmazeutische Wirkstoffe und Kosmetika.

Auch die Metathese von Alkenen, d. h. der gegenseitige Austausch der Alkylidengruppen ihrer Doppelbindung(en), wäre ohne die Katalyse nicht denkbar. Als Kohlenstoff-Kohlenstoff Knüpfungsreaktionen unter vergleichsweise milden Bedingungen eröffnet die Alkenmetathese alternative Reaktionswege zur Darstellung nützlicher Produkte, die aus einfachen und preisgünstigen Ausgangsstoffen über konventionelle Synthesen in der Regel nur schwer zugänglich sind. So basieren eine Reihe technischer Synthesen, zumindest in einem Teilschritt, auf Metathesereaktionen. Die Prozessbeispiele reichen von der Produktion

zahlreicher Grundchemikalien und Zwischenprodukte wie Propen (Umkehrung des Phillips-Prozesses) und 1,5-Cyclooctadien (FEAST-Prozess) bis hin zur Polymerisation zu speziellen Kunststoffen wie Norsorex[®] und Vestamer[®] [Mol04]. Doch die gegenseitige Umalkylierung von Doppelbindungen kann nur unter Einsatz von Katalysatoren durchgeführt werden. Effiziente Katalysatorsysteme, sowohl homogener als auch heterogener Natur, waren es daher auch, die der Reaktion nach der Entdeckung in den 50er Jahren den Weg von einer anfänglichen Laborkuriosität bis zur heutigen industriellen Nutzung ebneten. Dazu gehören im Besonderen die Katalysatoren mit Rheniumoxid als Aktivkomponente. Katalysatoren auf Basis von Rheniumverbindungen (sowohl oxidisch, als auch elementar oder komplex) stellen bemerkenswerte katalytische Systeme zur effizienten Durchführung einer Reihe von industriell bedeutenden Reaktionen dar, darunter selektive Hydrierungen, selektive katalytische Reduktionen, Partialoxidation von Methanol, Hydrodesulfurierungen [Mou88] und Hydrodenitrierungen. Ihre größere Bedeutung erfahren sie aber durch den ausgedehnten Gebrauch bei der Metathese einfacher Alkene. Zwar erfolgt die Metathese auch an heterogenen Katalysatoren auf Basis anderer Übergangsmetalle, jedoch nicht bei vergleichbar hoher Aktivität unter ähnlich milden Bedingungen, welche zur Vermeidung von Nebenreaktion wie der Isomerisierung und Polymerisation der Alkene und damit zur Steigerung der Selektivität erforderlich sind.

Eine eher unerwünschte Eigenschaft hat der Rheniumoxidkatalysator, ungeachtet seiner Vorzüge, jedoch mit den meisten Katalysatorsystemen gemeinsam: Die Abnahme seiner Aktivität mit fortschreitender Dauer der Verwendung. Dieses Phänomen der Desaktivierung tritt prinzipiell bei jeder Art von katalytischer Umsetzung auf und kann nur in den wenigsten Fällen vollständig vermieden werden. Die Aktivitätsabnahme eines Katalysators kann ungünstigerweise im Bereich von Sekunden liegen (wie beim Fluid Catalytic Cracking, FCC) oder sich über mehrere Jahre erstrecken (wie bei der Ammoniaksynthese). Ungeachtet dessen wird von Zeit zu Zeit eine Regeneration oder ein Wechsel des Katalysators unvermeidbar sein [Lev98]. Darin begründet sich allerdings auch die Problematik der Desaktivierung. Geringere Standzeiten der Katalysatoren verursachen erhebliche zusätzliche Prozesskosten, beispielsweise durch den Stillstand von Produktionsanlagen oder die Neubeschaffung des Katalysators bei dessen Austausch.

Die wirtschaftlichen Auswirkungen der Desaktivierung werden am Beispiel der katalytischen Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe (FCC) besonders deutlich. Bei diesem Prozess umfasst

der Regenerator etwa 60 bis 70 % des gesamten Reaktors und mehr als 80 % der Betriebskosten entfallen auf die Regenerierung des Katalysators^[Ost01].

So unerwünscht die Katalysatordesaktivierung ist, so vielfältig sind auch ihre möglichen Ursachen. Zu den häufigsten Gründen für desaktivierendes Verhalten zählen die Vergiftung der aktiven Zentren, die Blockierung der Katalysatoroberfläche durch Ablagerungen und thermische Umwandlungen, wie etwa Sintervorgänge oder Phasenumwandlungen oder einfach nur der Verlust des katalytisch aktiven Materials.

Aufgrund des bedeutenden Einflusses der Desaktivierung auf die Wirtschaftlichkeit chemischer Prozesse konzentrieren sich etliche Forschungsbestrebungen darauf, die Ursachen von Desaktivierungsvorgängen zu untersuchen und Möglichkeiten zur Vermeidung oder zumindest zur Verringerung der Geschwindigkeit von desaktivierenden Prozessen zu finden. Allerdings ist die Erforschung von Desaktivierungskinetiken, wie die Untersuchung vieler zeitabhängiger Phänomene, in der Regel sehr zeitaufwendig und kostenintensiv. Beispielsweise bedarf die Untersuchung des Verlaufs der Desaktivierung des Katalysators zur Ammoniaksynthese etwa sieben Jahre. So betreffen etwa 90 % der finanziellen Forschungsaufwendungen der industriellen Katalyse Probleme der Desaktivierung^[Vog02]. Aus diesem Grund herrscht auch eine verstärkte Nachfrage an desaktivierungsbeschleunigenden Untersuchungsmethoden sowie allgemeineren kinetischen Modellen zur Beschreibung des Aktivitätsverhaltens und zur Vorhersage der Langzeitstabilität von Katalysatorsystemen. Hierzu soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten.

2 Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung und kinetische Modellierung der Desaktivierung bei der heterogen katalysierten Metathese von 1-Buten zu den primären Produkten Ethen und 3-Hexen an Rheniumoxid auf Aluminiumoxid ($\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) gemäß Abbildung 2-1.

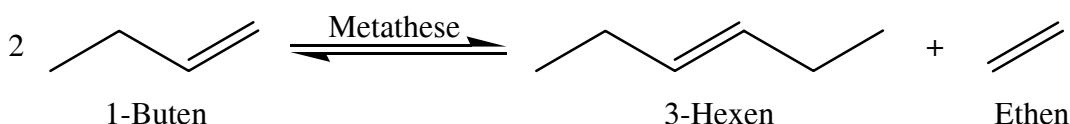


Abbildung 2-1: Untersuchte Metathese von 1-Buten.

Zunächst sollte eine Versuchsanlage für die durchzuführenden Hochdruckexperimente konzipiert und aufgebaut werden. Im Vordergrund der anschließenden Untersuchungen standen dabei sowohl die qualitative als auch quantitative Ermittlung des Einflusses der Betriebsparameter Druck, Temperatur, Konzentration, Verweilzeit und Katalysatorbelastung auf die Geschwindigkeit der Desaktivierung sowie die Einflüsse von Verunreinigungen und Zusätzen, die zumindest in Spuren in technisch gewonnenen Alkenen vorkommen können. Zusätzlich sollten weiterführende Untersuchungen mit spektroskopischen und transienten Verfahren zur Aufklärung der Ursachen der Desaktivierung durchgeführt werden, mit dem Ziel die Desaktivierung vermeiden, oder zumindest ihre Geschwindigkeit verringern zu können.

3 Theoretischer Teil

In den nachfolgenden Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen der vorliegenden Arbeit aufgeführt. Es wird auf die Reaktionsklasse der Metathesen eingegangen und auf Phänomene der heterogenen Katalyse, insbesondere auf die Desaktivierung heterogener Katalysatoren. Des Weiteren werden reaktionstechnische Vorteile überkritischer Fluide und der heutige Kenntnisstand des untersuchten Reaktionssystems beschrieben.

3.1 Alkenmetathese

Unter der Alkenmetathese versteht man den katalysierten intra- oder intermolekularen gegenseitigen Austausch der beiden Alkylidengruppen gleicher oder unterschiedlicher Alkene (siehe Abbildung 3-1).



Abbildung 3-1: Prinzip der Alkenmetathese.

Man spricht daher auch von einer so genannten Umalkylierung der beiden reagierenden Doppelbindungen. Aufgrund des zugrunde liegenden Mechanismus (siehe Abschnitt 3.1.2.4) verläuft die Alkenmetathese als Gleichgewichtsreaktion und nur in Gegenwart von Katalysatoren.

3.1.1 Historie

Die Alkenmetathese wurde erstmals in den 50er Jahren in der industriellen Forschung bei DuPont beobachtet. Eleuterio und dessen Mitarbeiter wunderten sich 1956 beim Versuch Propylen an Wolframkatalysatoren zu polymerisieren über die Bildung von Ethylen-Propylen-Copolymeren und die Anwesenheit von Ethen und Buten neben nicht umgesetztem Propen im Reaktorausstrag sowie über die Produkte der wenig später durchgeführten Polymerisation von Cyclopenten ("the polymer I got looked like somebody took a pair of scissors, opened up cyclopentene, and neatly sewed it up again")^[Rou02]. Banks et. al. (Phillips Petroleum) berichteten 1964 von der Umwandlung von Propen zu Ethen und Buten an

Molybdänhexacarbonyl auf Aluminiumoxid^[Ban64]. Die Erkenntnisse führten 1996 zum ersten industriellen Prozess auf Basis einer Alkenmetathese, dem Phillips-Triolefin-Prozess (siehe Abschnitt 3.1.5.1). Aufgrund der Tatsache, dass bei der Selbstmetathese unsymmetrischer Alkene (wie Propen) jeweils ein Äquivalent eines kleineren Alkens (hier Ethen) und eines entsprechenden größeren symmetrischen Alkens (hier 2-Buten) entstehen, sprach man damals allerdings noch von einer Disproportionierung der Alkene.

Die Umwandlungen waren mit dem damaligen Kenntnisstand über Reaktionen der Alkene noch nicht erklärbar. Im Jahr 1967 lieferten Calderon et. al. (Goodyear Tire & Rubber) auf Basis eigener Experimente an isotoopenmarkiertem 2-Buten eine Erklärung für die Phänomene über die Spaltung und erneute Bildung der Doppelbindung und führten dafür den Begriff der Metathese ein, abgeleitet vom griechischen meta (Wechsel) und tithemi (Platz)^[Cal67, Cal68].

Lange Zeit herrschte Uneinigkeit über den genauen Mechanismus der Reaktion, bis Chauvin und Herrison den noch bis heute akzeptierten Mechanismus publizierten^[Cha71] (siehe Abschnitt 3.1.2.4), nach dem die Reaktion ausgehend von Metallcarbenen über intermediäre Metallacyclobutane zu den Produkten verläuft.

3.1.2 Katalysatoren für die Alkenmetathese

Die Metathese kann sowohl homogen als auch heterogen katalysiert durchgeführt werden. In beiden Fällen kommen als Katalysatoren bevorzugt Verbindungen der Übergangsmetalle Rhenium, Molybdän, Wolfram, Ruthenium und Nickel zum Einsatz. Auf die verschiedenen Typen wird in den folgenden Abschnitten eingegangen und es werden beispielhaft einige neuere Entwicklungen vorgestellt.

3.1.2.1 Heterogene Katalysatoren

Bei industriellen Anwendungen wird gewöhnlich heterogenen Katalysatorsystemen der Vorzug gegeben, da diese in der Regel thermisch stabiler sind als ihre homogenen Analoga und sich leichter vom Reaktionsmedium abtrennen lassen.

Als heterogene Katalysatoren für die Alkenmetathese dienen hauptsächlich die Oxide (z. B. Re_2O_7), Sulfide und Carbonyle (z. B. $\text{Mo}(\text{CO})_6$) sowie metallorganische Verbindungen (z. B. $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{W}$) der Übergangsmetalle Rhenium, Molybdän, Wolfram, seltener auch Vanadium und Titan, auf oberflächenreichen anorganischen Trägermaterialien wie beispielsweise Aluminiumoxid und Alumosilicaten. Dabei weisen Rheniumkatalysatoren verglichen mit den anderen Übergangsmetallen die höchste Aktivität auf (zur Abhängigkeit der Aktivität vom Metall siehe Abschnitt 3.4.5).

Im Gegensatz zu den meisten homogenen Katalysatoren bestehen die heterogenen Katalysatoren in der Regel lediglich aus der Katalysatorvorstufe, die auf dem Träger dispergiert ist. Die katalytisch aktive Spezies bildet sich erst während der Reaktion oder im Zuge einer spezifischen Vorbehandlung^[Par98].

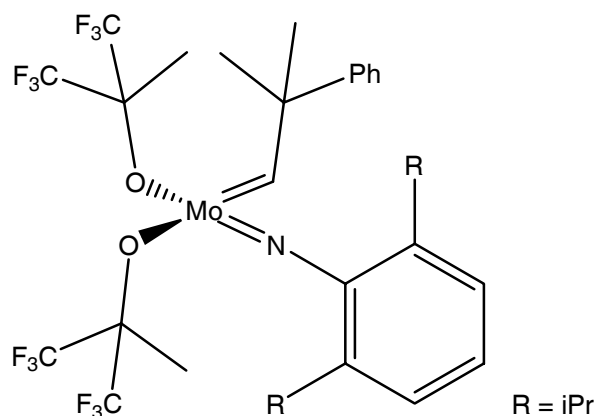
Nähere Einzelheiten zum in dieser Arbeit eingesetzten Rheniumoxiddkatalysator findet sich in der Beschreibung des Reaktionssystems (siehe Abschnitte 3.4.2 bis 3.4.4)

3.1.2.2 *Homogene Katalysatoren*

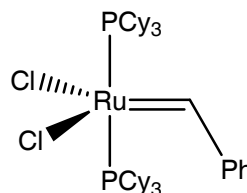
Bei den frühen Metathesekatalysatoren (50er bis 80er Jahre) handelte es sich oft um vergleichsweise ineffiziente Multikomponentensysteme bestehend aus katalytisch aktiven Übergangsmetallverbindungen und Metallalkylen, wie beispielsweise WCl_6 mit $BuSn_4$ ^[Ait05]. Erst mit Kenntnis des heute akzeptierten Mechanismus der Alkenmetathese von Herisson und Chauvin (siehe Abschnitt 3.1.3) gelang die Synthese effizienter homogener Katalysatoren auf Basis definierter Übergangsmetallcarbene.

Nach der historischen Entwicklung gibt es im Wesentlichen zwei Klassen homogener Katalysatoren. Die in der ursprünglichen Form von Schrock entwickelten Systeme^[Sch01] (Katalysator nach Schrock, siehe Abbildung 3-2 links) auf Basis von Molybdän oder Wolfram besitzen eine vergleichsweise hohe Reaktivität hinsichtlich der Metathese und eine mäßige Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen im Substrat. Als ein großer Nachteil dieser Alkyldienkomplexe erwies sich ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff.

Die zweite Klasse bilden die auf Grubbs zurückgehenden Katalysatoren auf Basis von Ruthenium^[Sch01] als aktivem Metall (Katalysator nach Grubbs, siehe Abbildung 3-2 rechts). Diese weisen eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff auf und zeigen eine weiter verbesserte Toleranz gegenüber (polaren) funktionellen Gruppen im Substrat. Nachteilig ist allerdings die vergleichsweise geringere Aktivität dieser Systeme.



Schrock-Katalysator



Grubbs-Katalysator, 1. Generation

Abbildung 3-2: Erste definierte homogene Katalysatoren für die Alkenmetathese.

Die Nachteile der beiden Katalysatorklassen führten zur Entwicklung neuer homogener Katalysatoren auf Basis von Ruthenium mit höherer Resistenz gegenüber äußeren Einflüssen und deutlich höherer Reaktivität als der ursprüngliche Katalysator von Grubbs. Dies gelang über den Austausch der Phosphinliganden gegen basischere, weniger labile und sterisch anspruchsvollere Alternativen. Das Resultat waren die Katalysatoren mit N-heterocyclischen-Carben-Liganden (NHC-Liganden), die erstmals von Herrmann et. al.^[Wes98] publiziert wurden. Jedoch war die Reaktivität dieser ersten N-heterocyclischen-Carbene (siehe Abbildung 3-3, links) durch die eingeschränkte Dissoziation der beiden Liganden vergleichsweise gering. Erst die Katalysatoren mit gemischten Liganden verhalfen dem Konzept aufgrund des synergistischen Effekts eines stabilen elektronenliefernden NHC-Liganden mit einem labilen Phosphin-Liganden zum Erfolg. Das Resultat waren die so genannten Rutheniumkatalysatoren der zweiten Generation (siehe Abbildung 3-3, rechts).

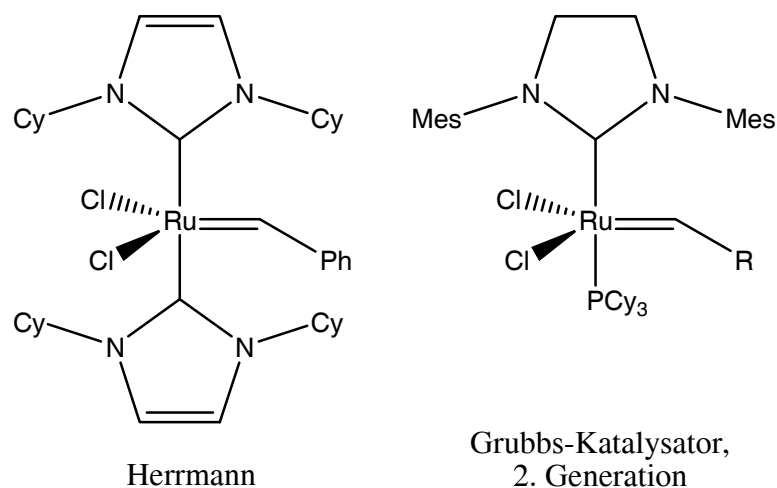


Abbildung 3-3: N-heterocyclische-Carbene für die Alkenmetathese.

Durch ihre hohe Reaktivität, ihre ausgezeichnete thermische Stabilität und Resistenz gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit gestattet es diese neue Katalysatorklasse sogar Metathesen in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Methanol durchzuführen. Die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und die Möglichkeit der Abtrennung vom Substrat mittels chromatographischer Methoden erlaubt zudem eine breite Anwendbarkeit dieser Systeme.

Ein weiteres interessantes Konzept für stabile und unempfindliche Homogenkatalysatoren wurde wenig später von Hoveyda et. al.^[Kin99] entwickelt. Unter normalen Bedingungen werden die Komplexe (siehe Abbildung 3-4) durch die Isopropylatgruppe stabilisiert. In Gegenwart eines Substrates kann die Gruppe reversibel abgespalten werden und so die Koordinationsstelle freigeben.

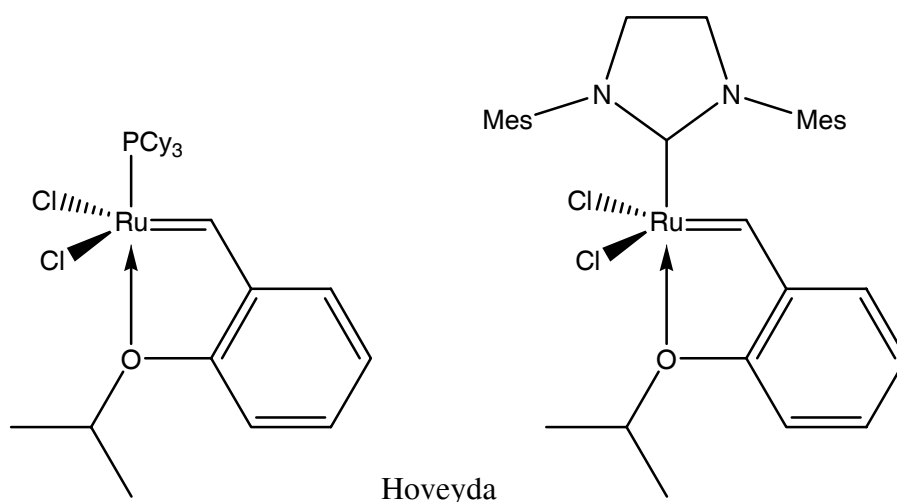


Abbildung 3-4: Katalysatoren nach Hoveyda.

Neuere Arbeiten konzentrieren sich auf die weitergehende Verbesserung der Katalysatoren im Hinblick auf deren Aktivität, Stabilität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen^[Ast05]. Lediglich exemplarisch für diese Entwicklungen seien hier der Katalysator von Grela et. al.^[Mic04] (Abbildung 3-5, links) und die Klasse der außerordentlich aktiven und stabilen Katalysatoren von Blechert et. al.^[Con02] (Abbildung 3-5, rechts) aufgeführt.

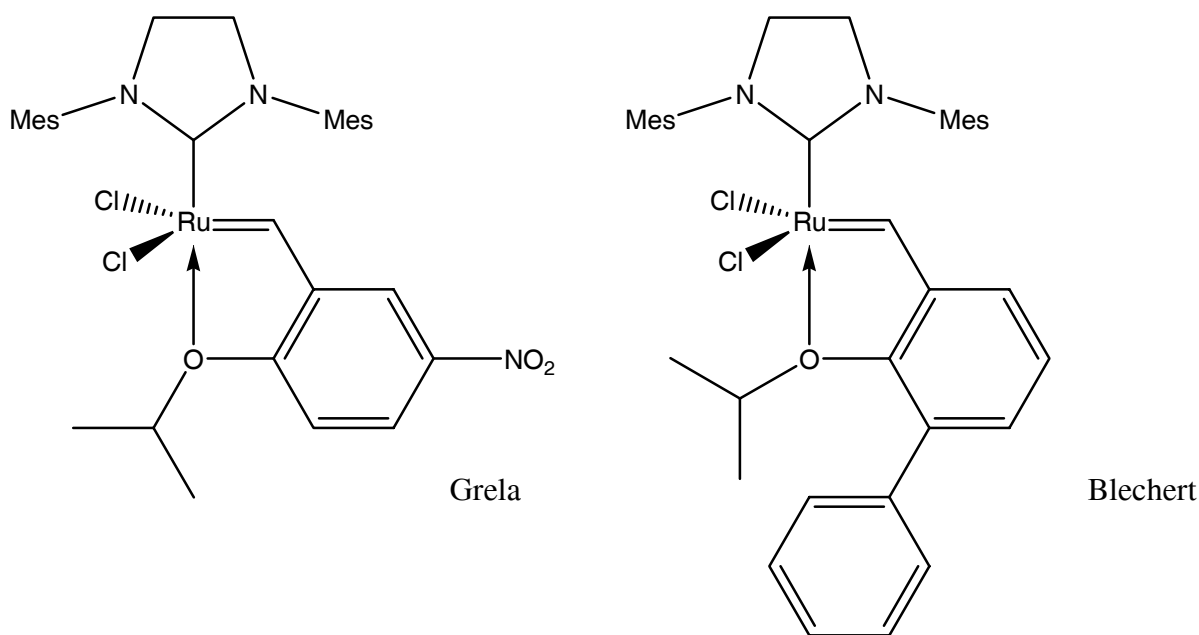


Abbildung 3-5: Neuere homogene Katalysatoren für die Metathese^[Ast05].

3.1.2.3 Immobilisierte Katalysatoren

Der Versuch die Vorteile homogener Katalysatoren mit den reaktionstechnischen Vorteilen heterogener Katalysatorsysteme zu verbinden führte zur Entwicklung immobilisierter Katalysatoren für die Alkenmetathese, um die Reaktion für industrielle Anwendungen attraktiver zu machen.

Anfänglich wurde schwach vernetztes Polystyrol mit Dicyclopentadienylphosphin-Einheiten funktionalisiert und der Homogenkatalysator durch Ligandenaustausch koordinativ an das Polymer gebunden (über die Phosphinfunktion)^[Ngu95]. Die Aktivitäten dieser immobilisierten Katalysatoren waren jedoch um Größenordnungen geringer als die der freien homogenen Systeme und der Austrag der katalytisch aktiven Spezies konnte nicht vollständig vermieden werden (zum Leaching, siehe Abschnitt 3.2.1.4).

In späteren Arbeiten versuchten Ahmed et. al.^[Ahm99] den Katalysator über das Carben an das Polymer zu binden und nicht mehr über die Phosphine. Dabei wird die aktive Spezies im ersten Schritt des katalytischen Zyklus durch Spaltung des Carbens in die Reaktionslösung überführt und fungiert als gewöhnlicher homogener Katalysator. Nachdem das gesamte Substrat aufgebraucht ist bindet der Komplex allerdings wieder an das Polymer und kann zusammen mit diesem einfach abgetrennt werden (boomerang catalyst, siehe Abbildung 3-6). Aufgrund der unvermeidbaren Zersetzung dieser früheren Generation von Homogenkatalysatoren fällt die Aktivität des polymergebundenen Systems nach wenigen Läufen stark ab und muss durch neuen Katalysator ersetzt werden. Der Einsatz stabilerer Homogenkatalysatoren könnte in Zukunft zu einer größeren Praktikabilität dieses Konzeptes führen.

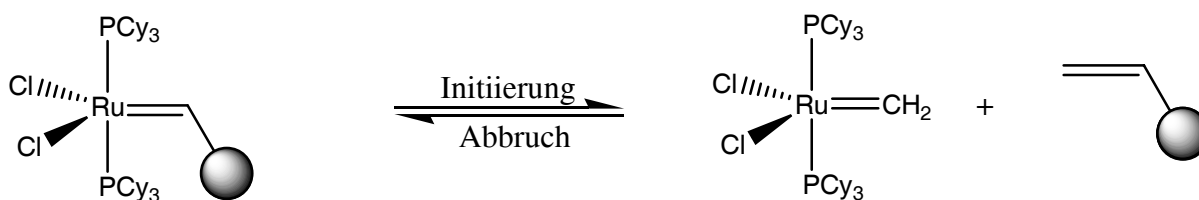


Abbildung 3-6: Beispiel eines immobilisierten Katalysators („boomerang catalyst“).

3.1.2.4 Neuere Entwicklungen

Aufgrund zahlreicher viel versprechender Konzepte und der rapide steigenden Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen sollen hier nur auszugsweise einige neuere Ergebnisse dargestellt werden: Stereoselektive Metathesen, Metathesen in ionischen Flüssigkeiten und die Reaktionsbeeinflussung durch überkritische Fluide.

Die konventionellen achiralen Katalysatoren liefern bei Umsetzungen zu chiralen Verbindungen in der Regel racemische Gemische der beiden möglichen Enantiomere. Erst durch die Entwicklung chiraler Metallcarbenkomplexe sind enantioselective Metathesereaktionen möglich geworden. Neben Ergebnissen zu enantioselectiven Polymerisationen^[Sch90] auf Basis von Metathesereaktionen wurden neuerdings auch enantioselective Ringschlussmetathesen^[Wea00] publiziert. Durch den vom Schrock-Typ abgeleiteten Molybdänkatalysator gelingt nach Einführung eines chiralen Binaphtolliganden die Ringschlussmetathese des prochiralen Triens zum Bicyclus mit hohem Enantiomerenüberschuss (siehe Abbildung 3-7).

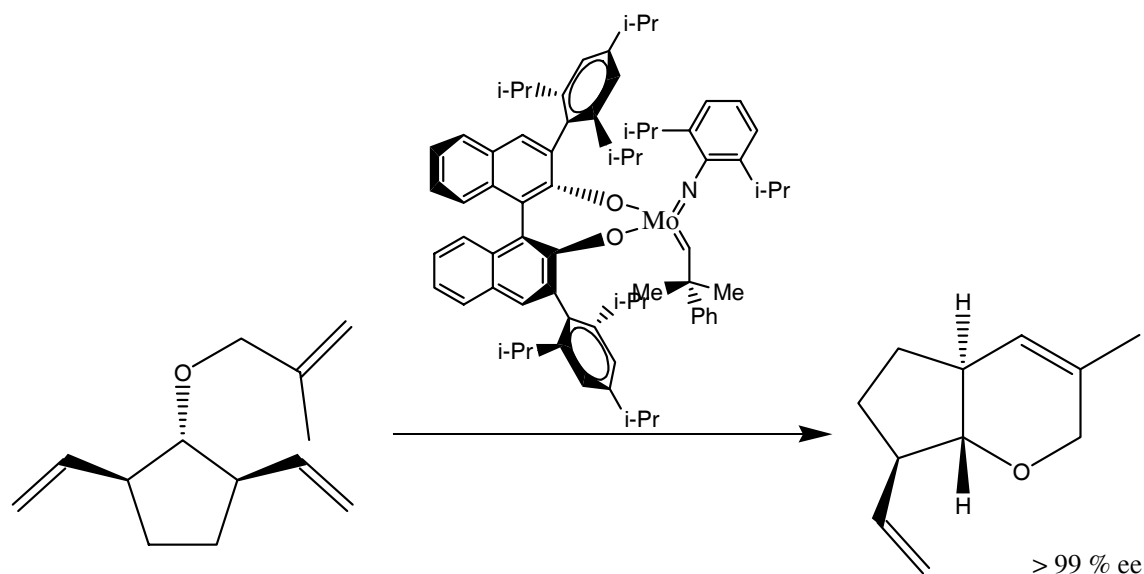


Abbildung 3-7: Beispiel einer enantioselektiven Alkenmetathese.

Der größte Nachteil der homogenen Katalyse besteht in der Problematik der Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsgemisch. Neben Konzepten zur Immobilisierung homogener Katalysatoren mit Hilfe von Polymeren könnte eine mehrphasige Reaktionsführung zur Regeneration der Katalysatoren beitragen. Wird der homogene Katalysator in einer mit der Reaktionsmischung unlöslichen Phase vorgelegt, wäre eine Wiedergewinnung des Katalysators auf einfache Weise möglich. Ionische Flüssigkeiten bieten sich aufgrund ihres außergewöhnlichen Phasenverhaltens^[Was00] für solche Reaktionen an. Bestimmte ionische Flüssigkeiten sind weder mit Wasser noch mit einigen organischen Lösungsmitteln mischbar und ergeben dadurch dreiphasige flüssige Systeme (beispielsweise Wasser, 1-Octen und 1-Butyl-4-methylimidazoliumhexafluorophosphat), welche eine einfache Extraktion der Reaktionsprodukte zulassen. Buijsman et. al.^[Bui01] gelang so die Ringschlussmetathese zum Pyrrolidin-Derivat in 1-Butyl-4-methylimidazoliumhexafluorophosphat mit nur geringer Kontamination des Produktes mit dem Katalysator (siehe Abbildung 3-8).

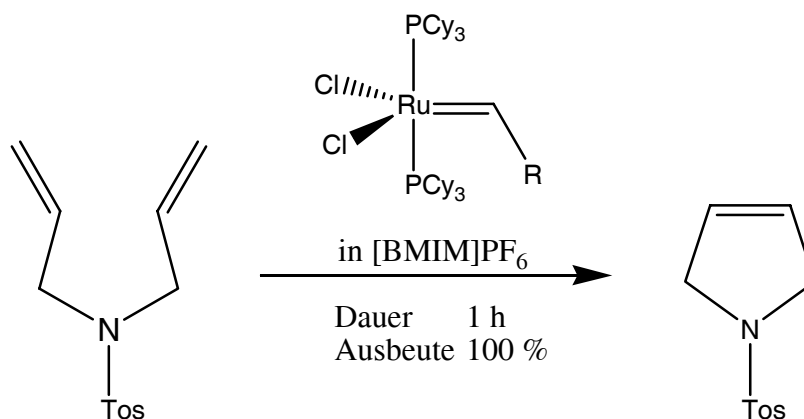


Abbildung 3-8: Beispiel einer Metathese in ionischen Flüssigkeiten.

Eine weitere Möglichkeit zur einfachen Separation der Produkte vom Katalysator ist die Metathese in überkritischen Fluiden. Aufgrund seiner zahlreichen positiven Eigenschaften bietet sich dazu insbesondere überkritisches Kohlendioxid an. Ein Vorteil dieses ungewöhnlichen Lösungsmittels ist, dass sich seine Dichte über die Reaktionsbedingungen in weiten Bereichen einstellen lässt und dadurch die Reaktionsführung beeinflusst werden kann. Ruthenium- und Molybdän-Katalysatoren katalysieren sowohl die Ringschlussmetathese (RCM) zum makrocyclischen Lacton als auch die acyclische Dien Metathese-Polymerisation (ADMET) zum entsprechende Polymer des Diens (siehe Abbildung 3-9). Bei kleinen Kohlendioxidichten ist die Bildung des Polymers bevorzugt und bei Dichten oberhalb von etwa $0,65 \text{ g cm}^{-3}$ ist die Selektivität zum Lacton größer^[Für97].

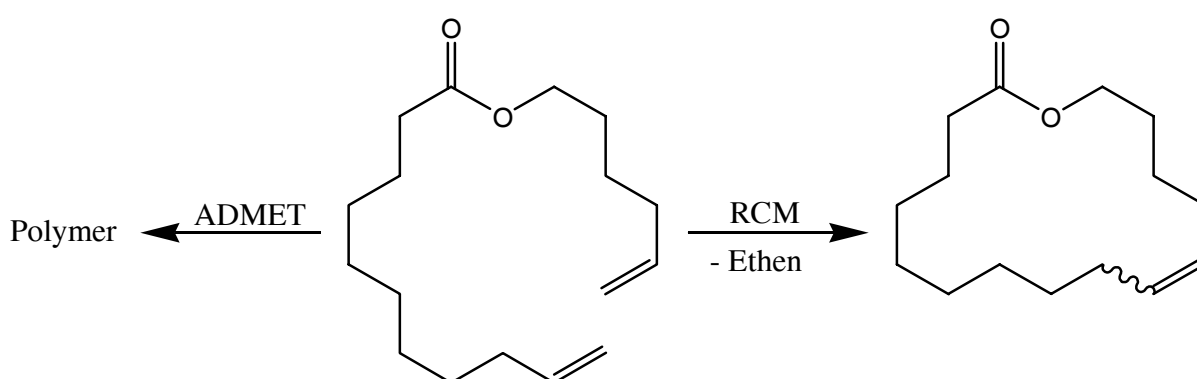
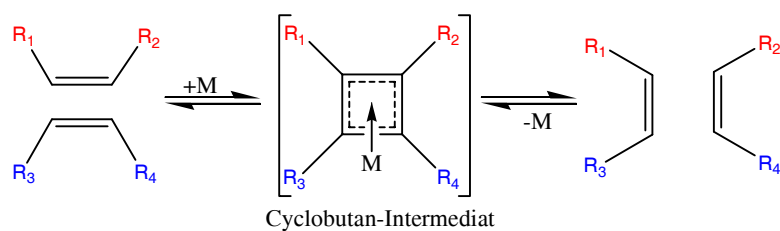


Abbildung 3-9: Beeinflussung der Selektivität durch die Betriebsbedingungen,

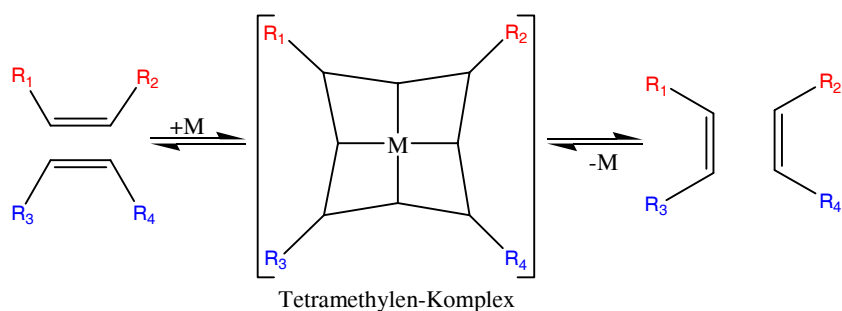
3.1.3 Mechanismus der Alkenmetathese

Nach zahlreichen Publikationen über Metathesereaktionen in den fünfziger und sechziger Jahren herrschte über den Mechanismus der Reaktion lange Zeit Uneinigkeit. Einige der diskutierten Reaktionsverläufe sind im Folgenden aufgeführt.

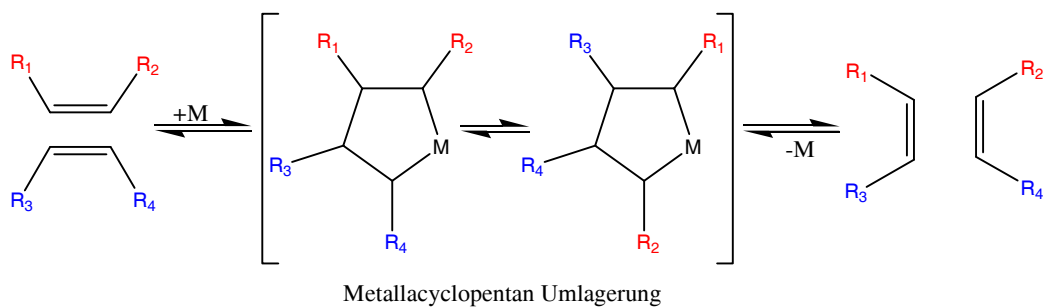
Die Reaktion über ein Cyclobutan-Intermediat, das an das katalytische Metallzentrum komplexiert ist^[Cal68]:



Die Reaktion über einen Tetramethylen-Komplex, in dem vier Methylenheiten an das zentrale Metallatom gebunden sind^[Pet71]:



Die Umverteilung der Alkylidengruppen um die Doppelbindung über die Umlagerung eines Metallacyclopentane-Intermediats^[Gru72, Gru73]:



Diese Mechanismen konnten allerdings die experimentellen Befunde nicht oder nur ungenügend erklären.

Die Alkenmetathese verläuft nach dem in Jahr 1971 von Chauvin und Hérisson formulierten und bis heute anerkannten Mechanismus ausgehend von Metallcarbenen. Yves Chauvin und sein Student Jean-Louis Hérisson schlugen eine Kettenreaktion über intermediäre Metallacyclobutane vor ("Chauvin-Mechanismus")^[Cha71]. In einem der Kettenreaktion vorausgehenden Initiierungsschritt bildet sich aus der eingesetzten Katalysatorvorstufe das Metallcarben, welches das eigentlich katalytisch aktive Zentren darstellt. In einer [2+2]-Cycloaddition reagiert das Metallcarben mit dem Alken zu einem Metallacyclobutan. Der Metallazyklus zerfällt anschließend unter einer [2+2]-Cycloreversion in das erste Reaktionsprodukt und ein weiteres Metallcarben (siehe Abbildung 3-10).

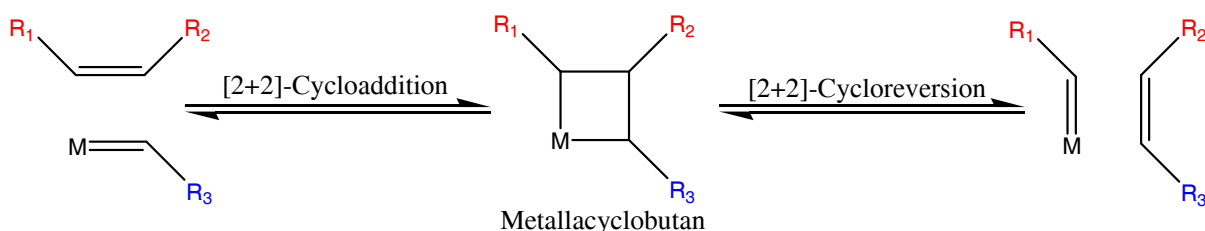


Abbildung 3-10: Mechanismus der Alkenmetathese nach Chauvin^[Cha71].

In einem zweiten Teilschritt des Kettenmechanismus erfolgt unter Einsatz eines weiteren Äquivalents des Edukts die Bildung des zweiten Reaktionsproduktes und des im ersten Teilschritt aufgebrauchten ursprünglichen Carbens. Der gesamte katalytische Zyklus der Reaktion ist in Abbildung 3-11 zu sehen.

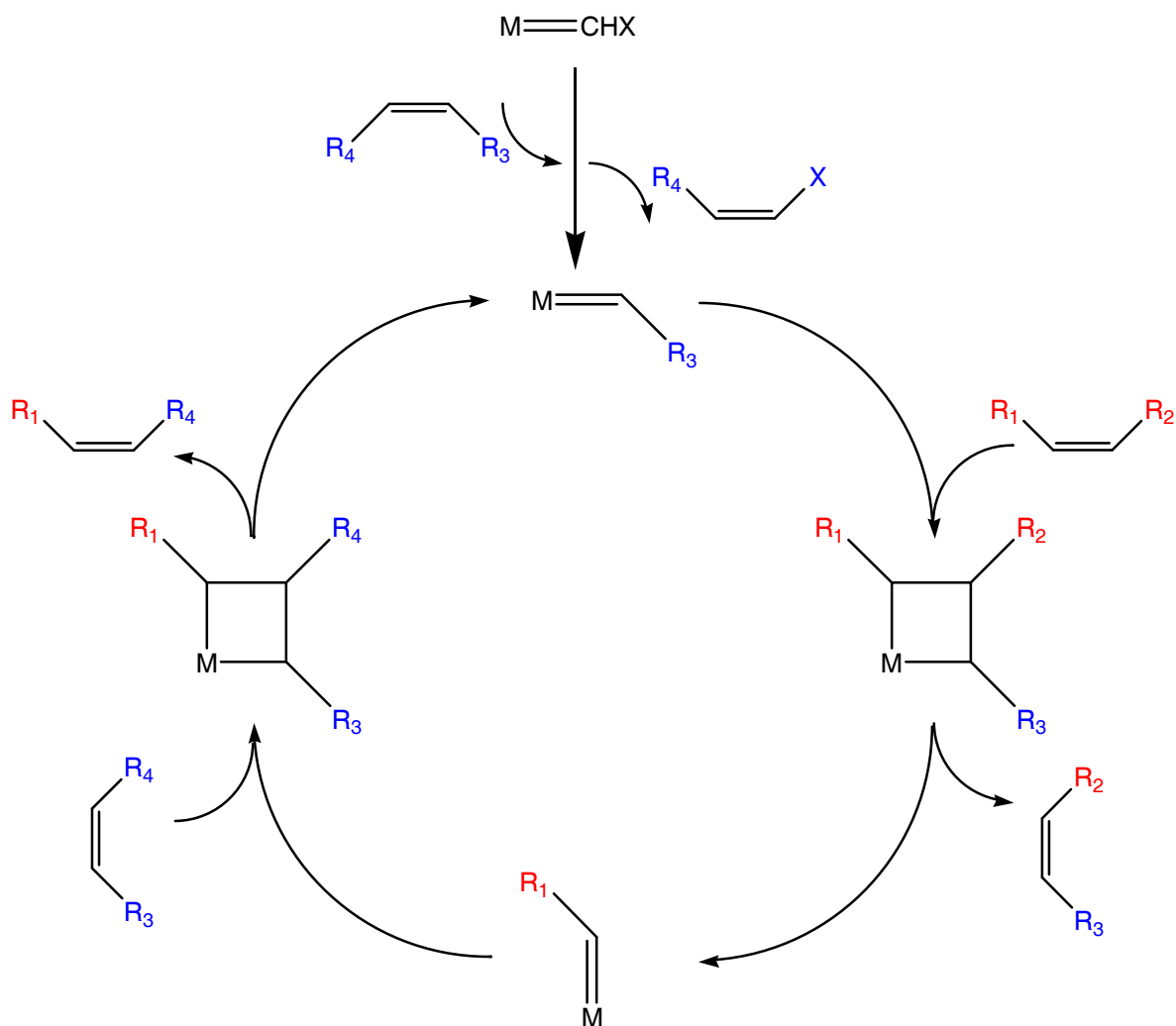


Abbildung 3-11: Katalysezyklus der Alkenmetathese.

Die beiden intermediären Metallacyclobutane können in der Cycloreversion jeweils produktiv zu den Produkten der Teilreaktion zerfallen. Alternativ ist aber auch ein unproduktiver Zerfall des Metallacyclobutans zurück in die Edukte möglich. Darin begründet sich die Reversibilität des Reaktionsschritts und damit des gesamten katalytischen Zyklus. Die Ausbeute der Alkenmetathese ist daher immer durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts limitiert.

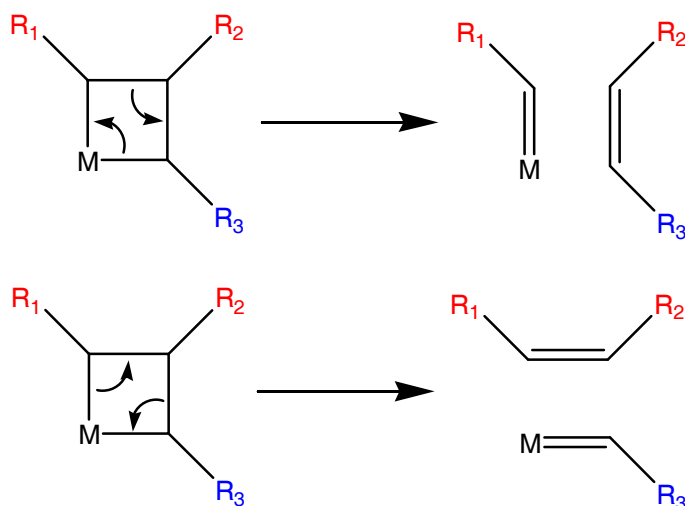
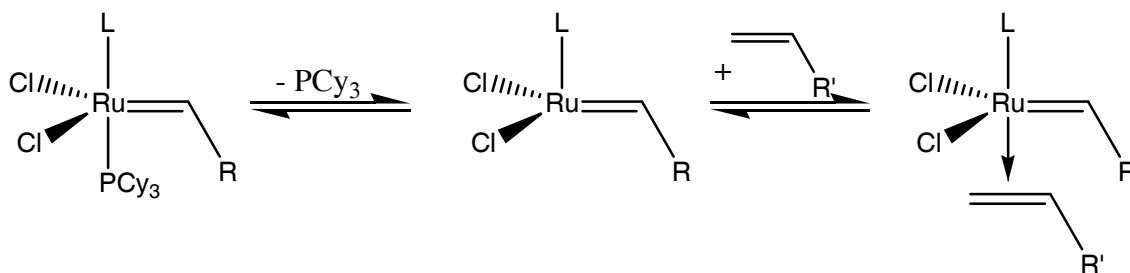


Abbildung 3-12: Reaktionsmöglichkeiten des Metallacyclobutans.

Die einleitende Initiierung, bei der das Metallcarben aus dem Precursor gebildet wird, ist trotz intensiver Forschungsbemühungen aufgrund des regen Interesses an der Reaktion und deren wirtschaftlichen Bedeutung für den Fall heterogener Katalysatoren noch nicht im Detail geklärt. Bei homogen katalysierten Alkenmetathesen erfolgt die Initiierung durch Abspaltung eines neutralen Liganden zu einem intermediären vierfach-koordinierten Komplex, der anschließend mit dem Alken in Wechselwirkung tritt^[Gru01, Gru04].

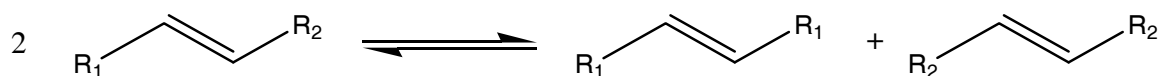
Abbildung 3-13: Initiierungsreaktion im bei homogenen Katalysatoren^[Gru01].

3.1.4 Reaktionstypen der Alkenmetathese

Man unterscheidet heute nach den eingesetzten Alkenen und dem Reaktionsverlauf verschiedene Typen der Alkenmetathese. Diese werden im Folgenden kurz vorgestellt und es wird diskutiert, wie sich die Gleichgewichtslage der Reaktion bei diesen Varianten beeinflussen lässt.

3.1.4.1 Selbstmetathese

Unter diesem auch als Homometathese bezeichneten einfachsten Fall einer Alkenmetathese versteht man die Metathesereaktion zwischen zwei identischen Alkenen. Die Selbstmetathese ist nur im Falle (hinsichtlich der reagierenden Doppelbindung) unsymmetrischer Alkene produktiv. Die Reaktion symmetrischer Edukte liefert trivialerweise wieder die gleichen Alkene. Die Umwandlung führt zu exakt zwei Produkten, die wiederum selbst symmetrisch zur Doppelbindung sind. Die Rückreaktion der Selbstmetathese ist daher zwangsläufig eine Kreuzmetathese (siehe Abschnitt 3.1.4.2).

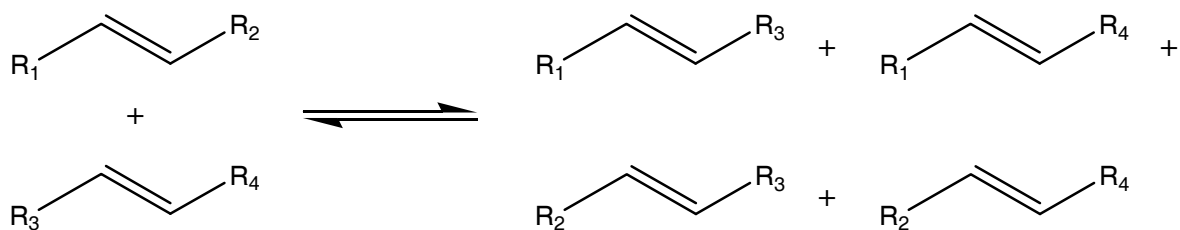


Beispiel für eine Homometathese ist, neben der in dieser Arbeit untersuchten Metathese von 1-Buten zu Ethen und 3-Hexen, die ursprünglichen Form des im Abschnitt 3.1.5.1 beschriebenen Triolefin-Prozesses zur Umsetzung von Propen zu Ethen und 2-Buten an Wolframoxid (WO_3/SiO_2)^[Ban82, Mol04].

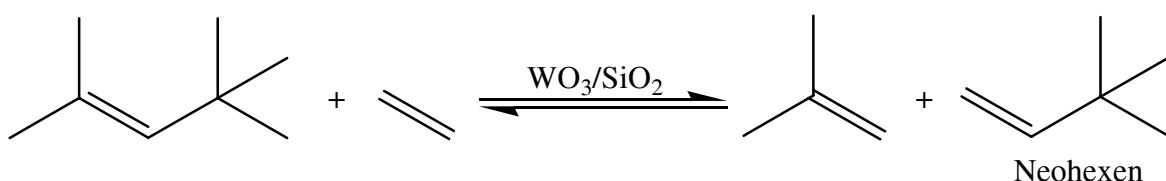


3.1.4.2 Gekreuzte Metathese (CM)

Unter der Kreuzmetathese (CM von engl. Cross Metathesis) versteht man im Gegensatz zur Selbstmetathese die Reaktion zwischen zwei verschiedenen Alkenen. Das Produktspektrum der Kreuzmetathese, insbesondere die Anzahl der gebildeten unterschiedlichen Produkte, ist abhängig von der Symmetrie der eingesetzten Edukte. Bei der Reaktion unterschiedlicher aber symmetrischen Alkene entsteht nur ein einziges (unsymmetrisches) Produkt. Die Kreuzmetathese steht in diesem Fall im Gleichgewicht mit der als Rückreaktion ablaufenden Selbstmetathese dieses Olefins. Bei unterschiedlichen und zudem unsymmetrischen Alkenen können hingegen bis zu vier verschiedene Alkene entstehen. Die Kreuzmetathese eignet sich daher nur bedingt zur gezielten Darstellung dieser Alkene, da die Produkte in der Regel statistisch verteilt sind.

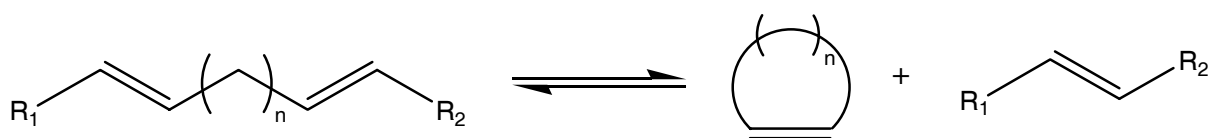


Als Beispiele für Kreuzmetathesen seien die Reaktion von 1-Buten mit 2-Buten zu je einem Molekül Propen und 2-Penten, die auch als Nebenreaktion im untersuchten Reaktionssystem auftritt (siehe Abschnitt 3.4.1), und der von Phillips entwickelte Neohexen-Prozess zur Darstellung von 3,3-Dimethylbuten (Neohexen, Vorstufe für künstlichen Moschus) durch Ethenolyse von 2,4,4-Trimethylpent-2-en aufgeführt^[Mol04].



3.1.4.3 Ringschlussmetathese (RCM)

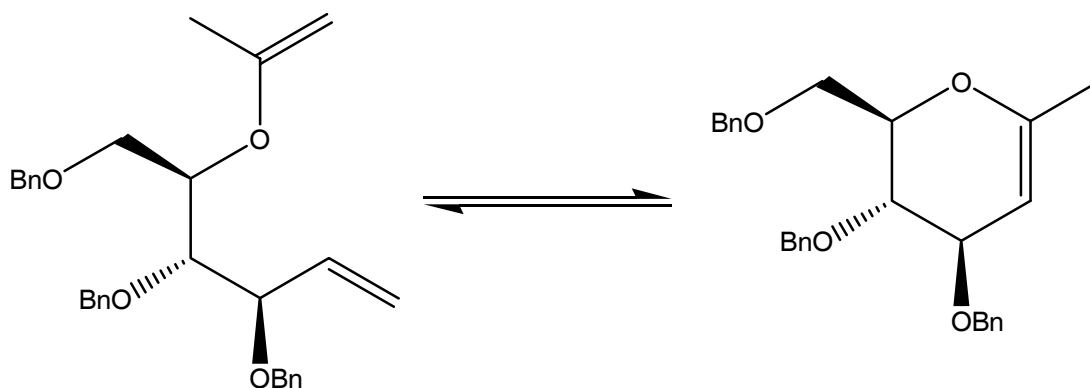
Von einer Ringschlussmetathese (RCM von engl. Ring Closing Metathesis) spricht man im Falle der Reaktion eines acyclischen Diens zu je einem cyclischen und einem acyclischen Alken. Oft ist die Reaktion durch die thermodynamische Stabilität des gebildeten Ringes begünstigt, wodurch die Ringschlussmetathesen besonders bei mittleren Ringen, im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Metathesetypen, in der Regel mit höheren Ausbeuten verlaufen^[Sch01].



Bei mittleren und großen Ringen kann es vermehrt zu Nebenreaktionen unter Bildung von Di- oder Oligomeren durch intermolekulare Metathesen kommen, da die Bildung des Ringes selbst nicht thermodynamisch begünstigt ist. In diesem Fall muss die Reaktion in stark verdünnter Lösung durchgeführt werden. Alternativ kann die RCM ebenfalls auf polymergebundene Diene angewendet werden, wobei das Produkt durch die cyclisierende

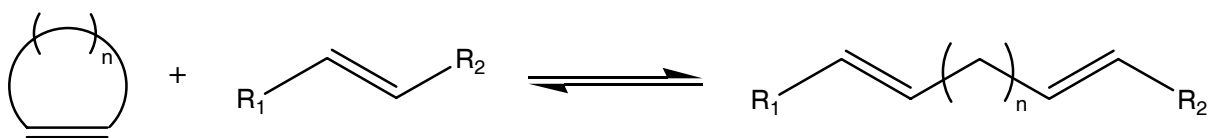
Reaktion freigesetzt wird und die entstehenden Nebenprodukte an den polymeren Träger gebunden bleiben und damit leicht abgetrennt werden können^[Per97].

Ein Beispiel für die Klasse der Ringschlussmetathesen ist die Darstellung von 1-Methyl-D-Glucanal aus der acyclischen Vorstufe:

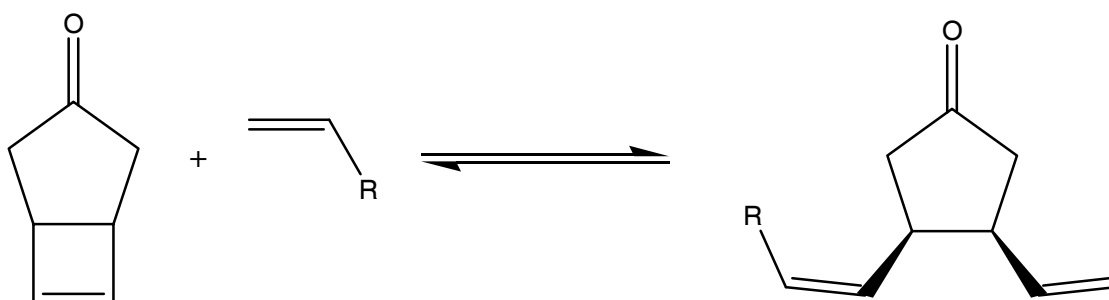


3.1.4.4 Ringöffnende Metathese (ROM)

Die ringöffnende Metathese (ROM, von engl. Ring Opening Metathesis) bildet formal die Umkehrung der Ringschlussmetathese. Hierbei werden cyclische Alkene mit gewöhnlich niedermolekularen Alkenen zur acyclischen Dienen umgesetzt. Oft kommt es dabei als Nebenreaktion zur Polymerisation der cyclischen Monomere (vgl. ROMP, siehe Abschnitt 3.1.4.5). Durch Verwendung eines stöchiometrischen Überschusses des acyclischen Alkens kann die Nebenreaktion häufig unterdrückt werden.

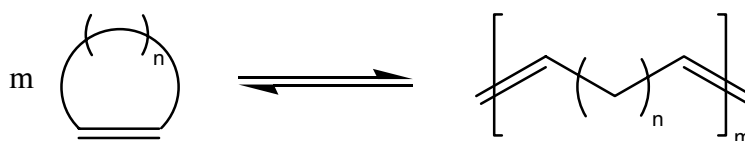


Beispiel für eine ringöffnende Metathese ist die nachfolgend dargestellte Reaktion des gespannten Cyclobutens zum entsprechenden Dien.

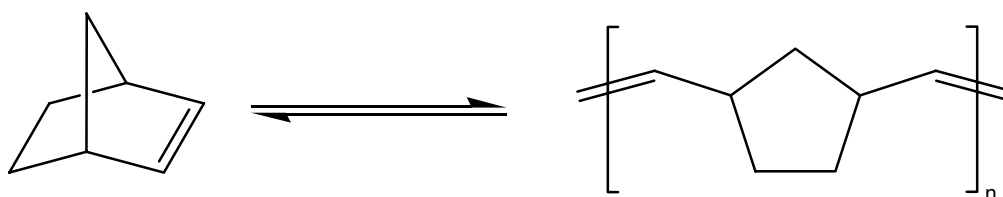


3.1.4.5 Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)

Als ringöffnende Metathese Polymerisation (ROMP von engl. Ring Opening Metathesis Polymerization) bezeichnet man die gezielte Umsetzung cyclischer Alkene durch Ringöffnung zu linearen Polymeren, die als Nebenreaktion der ROM schon im vorherigen Abschnitt angesprochen wurde.

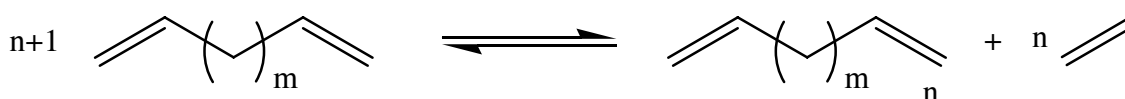


Ein bedeutendes Beispiel für eine ringöffnende Metathese-Polymerisation ist der Norsorex-Prozess zur Darstellung von Polynorbornen aus Norbornen^[Mol04].

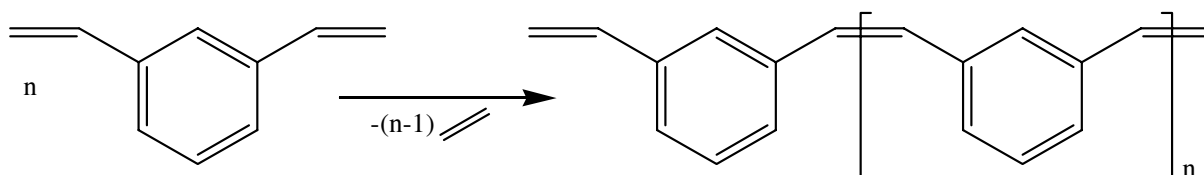


3.1.4.6 Acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET)

Unter der acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET, von engl. acyclic dien metathesis polymerization) versteht man die direkte Umwandlung acyclischer Diene zu linearen Polymeren. Die ADMET wird in der Regel mit terminalen Dienen durchgeführt. Das als Koppelprodukt entstehende Ethen entweicht und trägt somit zur Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Produkte bei. Durch die Freisetzung eines niedermolekularen Moleküls bei der Reaktion entspricht die acyclische Dien Metathese Polymerisation formal einer Polykondensation. Als Nebenreaktion der ADMET kann die Ringschlussmetathese auftreten^[Für00].



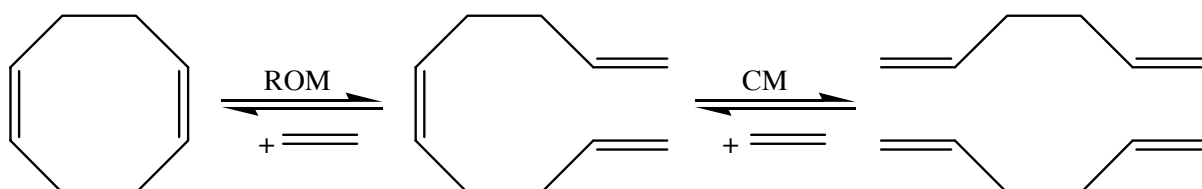
Ein bedeutendes Beispiel für die ADMET stellt die Umsetzung von Divinylbenzol zu Polyphenylenvinyl (PPV) dar.



3.1.4.7 Dominometathese

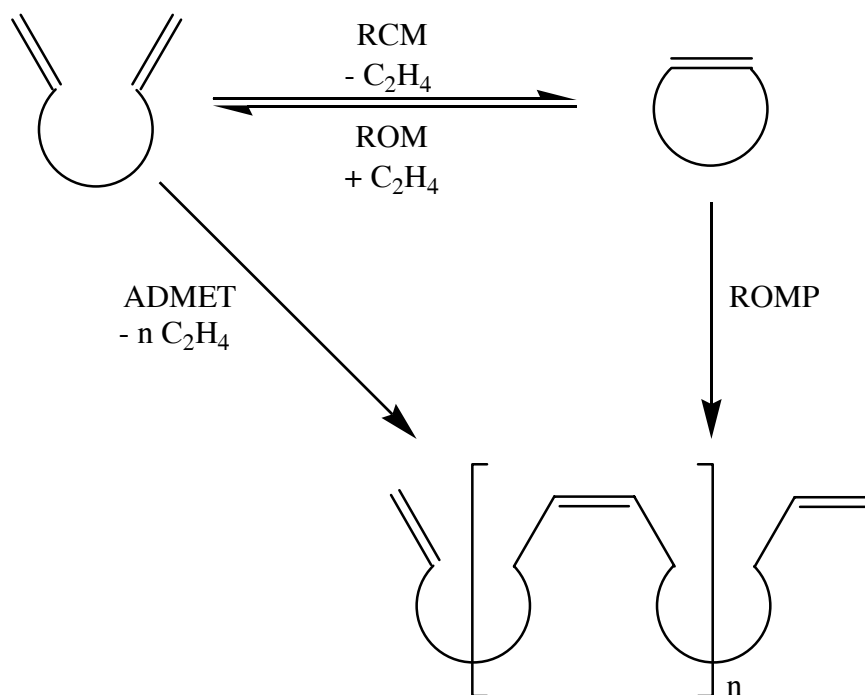
Die gewöhnlichen Metathesen konvertieren in einem einzelnen Schritt ein Alken in ein anderes bzw. in ein Polymer. Die Metathesereaktion ist allerdings ebenso prädestiniert für sequenzielle Umsetzungen innerhalb einer einzigen Reaktionsstufe. Unter Dominometathesen versteht man Reaktionen mit mehreren auf der Alkenmetathese beruhenden Teilschritten, wie beispielsweise die Kombinationen aus RCM/ROM/CM oder RCM/ROM/RCM. Dominometathesen ermöglichen in einer einzigen katalytischen und atom-ökonomischen Stufe einen enormen Zuwachs in der molekularen Komplexität. Neben Sequenzen von reinen Alkenmetathesen sind ebenso auch Kombinationen von Metathesen mit anderen, für Alkene typischen Umwandlungen möglich, wie beispielsweise Diels-Alder-, Heck- oder Cope-Reaktionen^[Für00].

Ein einfaches Beispiel für die Vielzahl möglicher Dominometathesen ist der von Shell durchgeführte FEAST-Prozess^[Cha88, Ull02] (vom englischen für further exploitation of advanced shell technology) zur Herstellung von durch andere Verfahren nur schwer zugänglichen α,ω -Dienen. Dabei wird durch Cyclodimerisierung von Butadien leicht zugängliches 1,5-Cyclooctadien mit Ethen an promotiertem $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ in einer Kombination von ringöffnender (RCM) und Kreuzmetathese (CM) zu 1,5-Hexadien umgesetzt.



3.1.4.8 Übersicht über die Metathesetypen

Das folgende Reaktionsschema fasst die verschiedenen Metathesetypen mit ihren Produkten nochmals zusammen und zeigt die möglichen Nebenreaktionen bei der Durchführung eines bestimmten Typs auf.



3.1.4.9 Gleichgewichtslage und -verschiebung

Da es sich bei der Alkenmetathese um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, sind die Ausbeuten der erwünschten Reaktionsprodukte thermodynamisch limitiert. Hinzu kommt, dass die Reaktion im Falle acyclischer Alkene für gewöhnlich nahezu thermoneutral verläuft^[Mol99]. Da die freien Bildungsenthalpien einfacher Alkene in der gleichen Größenordnung liegen (siehe Tabelle 3-1) sind auch die freien Reaktionsenthalpien bei der Metathese acyclischer Alkene relativ klein.

Tabelle 3-1: Standard-Enthalpien und -Entropien der Reagenzien der untersuchten Metathese^[CRC03, Wib81].

Substanz	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Ethen	+52,26	+68,15	219,56
1-Buten	-0,13	+71,39	305,71
cis-3-Hexen	-78,07	+82,26	379,6
trans-3-Hexen	-82,13	+78,92	376,7

Aus der thermodynamischen Beziehung ergeben sich Gleichgewichtskonstanten in der Größenordnung von eins:

$$K = e^{\frac{-\Delta_R G^\circ}{RT}} \approx 1, \text{ da } \Delta_R G^\circ = 0 \quad (\text{Gleichung 3-1})$$

Allerdings bieten sich verschiedene Möglichkeiten an, die Gleichgewichtslage der Alkenmetathese zu beeinflussen und das Verhältnis zu größeren Produktkonzentrationen zu verschieben. In allen Fällen ist dies durch die Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte möglich, die der Reaktionsmischung entweichen und somit zur Vermeidung der Rückreaktion beitragen. So führt die Metathese terminaler Alkene oder Diene zu Ethen als Koppelprodukt, wodurch die Bildung der Produkte favorisiert wird.

Im Falle einer Beteiligung cyclischer Alkene als Edukt oder Produkt sind die Gleichgewichtskonstanten in der Regel durch deren thermodynamischen Eigenschaften deutlich von eins verschieden, dennoch kann es erforderlich sein die Gleichgewichtslage gezielt zu beeinflussen. Auch in diesen Fällen kann die Verwendung terminaler Alkene durch das entweichende Ethen zur Maximierung der Produktausbeuten beitragen. Diese Methode wird bevorzugt bei Ringschlussmetathesen von acyclischen Dienen angewandt. Zudem ist bei diesen Reaktionen die Bildung kleinerer Ringe mit 5 bis 7 Ringatomen thermodynamisch begünstigt. Im umgekehrten Fall der ringöffnenden Metathese kann der Einsatz gespannter Ringe zur Gleichgewichtsverschiebung in Richtung der Produkte führen. Der Abbau der Ringspannung ist dabei die treibende Kraft zur Bildung des offenkettigen Diens. Zusätzlich wird das acyclische Alken häufig im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt, um die Lage des Gleichgewichts noch weiter zu verschieben. Weiterhin können Entropieerhöhungen die Gleichgewichtslage beeinflussen. So ist z.B. bei der Kreuzmetathese die Bildung von vier Produkten aus lediglich zwei verschiedenen unsymmetrischen Alkenen entropisch begünstigt.

Die nachfolgende Tabelle fasst die Einflussmöglichkeiten zur Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts nochmals zusammen.

Tabelle 3-2: Möglichkeiten zur Steigerung der Produktausbeute.

Variante	Maßnahmen zur Produktmaximierung
allgemein	Verwendung terminaler Alkene (Bildung von Ethen)
ROM	Einsatz gespannter Ringe Überschuss des acyclischen Edukts
RCM	Bildung thermodynamisch begünstigter Ringe
ROMP	Einsatz konzentrierter Lösungen

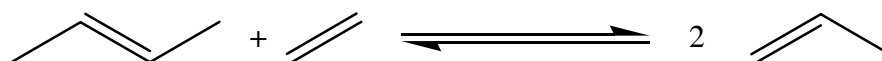
3.1.5 Vorteile und Anwendungen der Alkenmetathese

In den folgenden Abschnitten werden nochmals die Vorteile der Alkenmetathese aufgeführt, die zu der weiten Verbreitung der Reaktion und zahlreichen industriellen Anwendungen geführt haben.

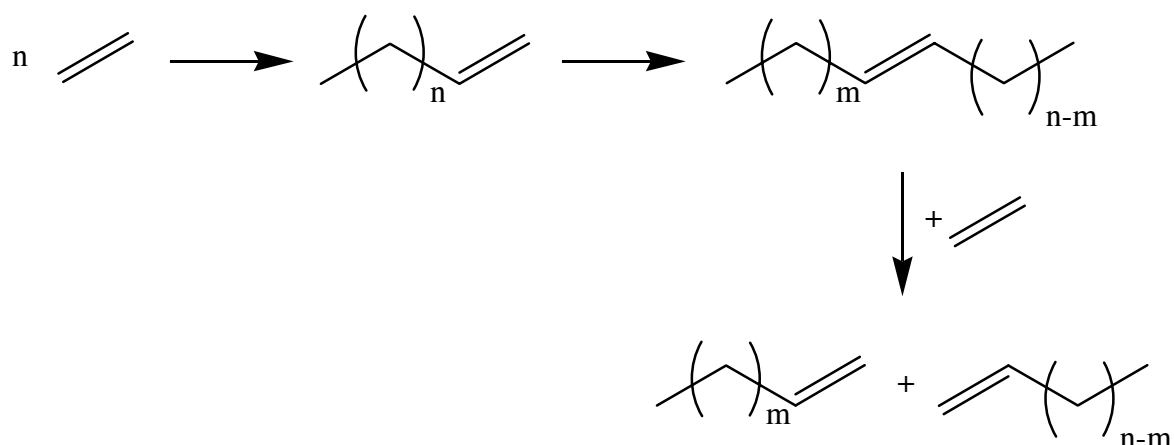
3.1.5.1 Metathese in der Petrochemie

Der großtechnische Einsatz von Metathesereaktionen in der petrochemischen Industrie begründet sich in der Möglichkeit der gegenseitigen Umwandlung einfacher kurzkettiger Alkene in deren Homologen. Die dadurch erreichbare Erhöhung der Flexibilität von Verfahren zur Herstellung von Olefinen ermöglicht eine Anpassung bestehender Produktionsanlagen an wechselnde Marktbedürfnisse.

Das wohl bedeutendste Beispiel ist der von Phillips Petroleum entwickelte Triolefin-Prozess, der in seiner ursprünglichen Form zur Umwandlung von Propen in Ethen und Buten an WO_3/SiO_2 diente (der Prozess trägt die Bezeichnung Triolefin weil drei Alkene an der Reaktion beteiligt sind, ein Edukt und zwei Produkte). Die Produktionsanlage ging 1966 in Betrieb und wurde bereits 1972 aufgrund der veränderten Rohstoffsituation wieder stillgelegt. Aufgrund der Reversibilität der Alkenmetathese kann das Verfahren zur Deckung des seit den 80er Jahren gestiegenen Propenbedarfs zur Darstellung von Propen genutzt werden. Ethen wird zunächst zu 2-Buten dimerisiert und mit weiterem Ethen in der anschließenden Kreuzmetathese zu Propen umgesetzt:



Eine weitere großtechnische Anwendung findet die Metathese als Teilschritt im Shell Higher Olefin Process (SHOP). Der seit 1977 betriebene Prozess dient zur Herstellung terminaler höherer Alkene. In einem ersten Schritt wird Ethen zu einem Gemisch geradzahliger, linearer α -Olefine oligomerisiert. Diese werden anschließend einer Doppelbindungsisomerisierung unterzogen und durch Kreuzmetathese mit zusätzlichem Ethen in terminale Alkene mit Kettenlängen zwischen 11 und 14 Kohlenstoffatomen umgewandelt:



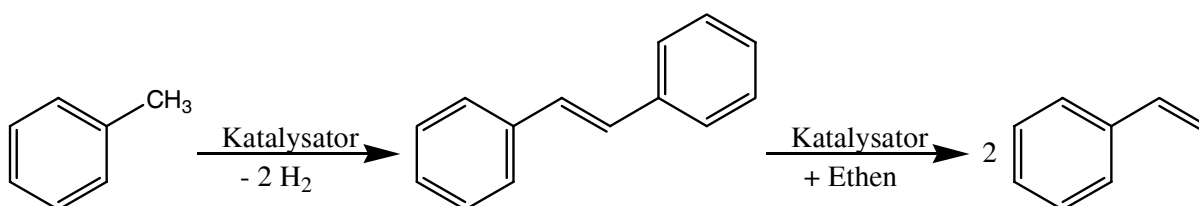
3.1.5.2 Metathese als Verknüpfungsreaktion

Für präparative Arbeiten in der chemischen Forschung stellt die Alkenmetathese eine effiziente C,C-Kupplungsreaktion zum Aufbau von Kohlenstoffgerüsten dar. Sie bildet damit eine wertvolle Alternative zu den konventionellen organischen Verknüpfungsreaktionen. Diese Reaktionen basieren häufig auf radikalischen, nucleophilen oder elektrophilen Reaktionsschritten, die bestimmte funktionelle Gruppen erfordern oder von Zwischenstufen ausgehen, zu deren Gewinnung oft drastische Bedingungen notwendig sind (wie beispielsweise Carbanionen durch Deprotonierung).

Exemplarisch seien hier zwei Kupplungsreaktionen vorgestellt, auf die diese Behauptungen zutreffen. So werden bei der Heck-Reaktion^[Hec72] Aryl- oder Vinyl-Halogenide in Gegenwart katalytischer Mengen eines Palladium-Komplexes mit Alkenen unter Ausbildung von Einfachbindungen verknüpft. Bei der McMurry-Reaktion^[Mcm74] werden Aldehyde oder Ketone an niedervalenten Titanverbindungen reduktiv zu Alkenen gekuppelt. Durch *in situ* Reduktion des entstehenden Titanoxids kann die Reaktion katalytisch durchgeführt werden. Beide Reaktionen gehen von Verbindungen mit polarisierten Heteroatom-Kohlenstoff-Bindungen aus.

Im Gegensatz dazu ermöglicht die Alkenmetathese eine C,C-Verknüpfung unter milden Bedingungen ausgehend von gewöhnlichen Alkenen, die unter Einwirkung katalytischer Mengen eines Metallkomplexes gegenseitig umalkyliert werden.

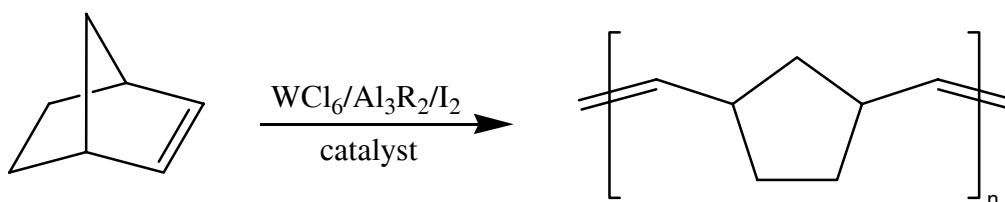
Ein interessantes Beispiel einer Verknüpfungsreaktion auf der Basis einer Metathese ist ein Verfahren zur Herstellung von Styrol ausgehend von Toluol. Dabei wird Toluol zunächst in einer oxidativen Dimerisierung zu Stilben umgesetzt. Das Stilben reagiert mit Ethen in der anschließenden Metathese zum Styrol. Das Verfahren wurde technisch allerdings bisher noch nicht realisiert, obwohl nur die Hälfte des Ethens, verglichen mit dem konventionellen Prozess ausgehend von Benzol, benötigt wird.



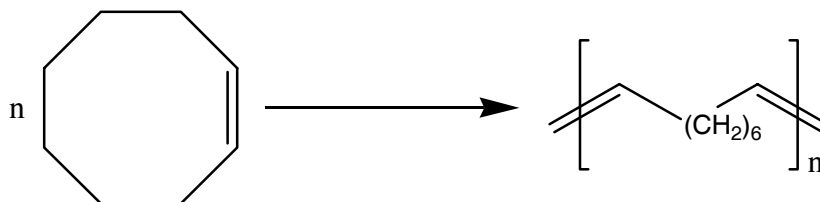
3.1.5.3 Metathese zur Polymerisation

Sowohl die ringöffnende Metathese-Polymerisation als auch die acyclische Dien-Metathese-Polymerisation sind effiziente Verfahren zur Darstellung polymerer Verbindungen und damit Alternativen zu den konventionellen Polymerisationen. Verglichen mit der radikalischen und der ionischen Polymerisation sowie der Polyinsertion erfolgt bei den Metathesen die Polymerisation unter Erhalt der Doppelbindung der Edukte. Damit sind auf einfache Weise regelmäßig ungesättigte Polymere zugänglich, die völlig neue Anwendungsbereiche erschließen. Dies führte zur Entwicklung zahlreicher industrieller Verfahren zur Produktion von Polymeren auf Basis von Metathesereaktionen.

Das älteste Beispiel ist das seit 1976 durchgeführte Norsorex-Verfahren^[Ull02] von CDF-Chimi zur Darstellung von Polynorbornen durch ringöffnende Metathese-Polymerisation von Norbornen. Das unter der Bezeichnung Norsorex[®] erhältliche Polynorbornen findet als gummiartiges Vulkanisat Verwendung zur Schwingungs- und Geräusche-Dämpfung:



Eine weitere technische Anwendung erfährt die Metathese bei der Polymerisation von Cycloocten zu Cyclooctenameren durch Hüls. Der unter dem Namen Vestenamer[®] erhältliche Kunststoff^[Ull02] wird als Kautschuk-Alternative eingesetzt:



3.1.6 Metathese anderer Verbindungsklassen

Neben der klassischen Metathese von Alkenen kann die Reaktion insbesondere durch die Entwicklung neuerer Katalysatoren zur Umwandlung weiterer Verbindungen mit π -Systemen eingesetzt werden. Dadurch musste der Begriff der Metathese auf andere Verbindungsklassen erweitert werden.

So ist mit geeigneten Katalysatorsystemen analog zur Alkenmetathese auch die Metathese von Alkinen durchführbar (siehe Abbildung 3-14)^[Div04].

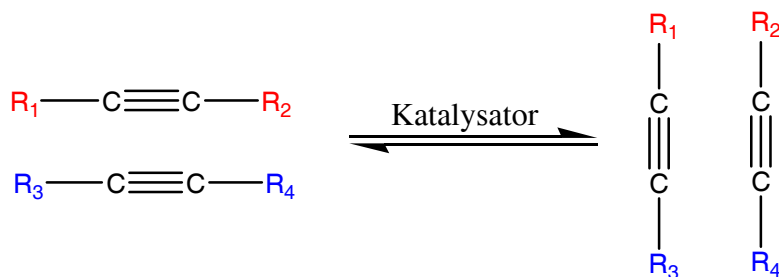


Abbildung 3-14: Prinzip der Alkinmetathese.

Wegen ihrer hohen katalytischen Aktivität kommen als Katalysatoren für die Alkinmetathese häufig Metall-Alkylidin-Komplexe vom Schrock-Typ zum Einsatz. Die Metathese verläuft dabei nach einem der Alkenmetathese ähnlichen Mechanismus^[Kat75] ausgehend von den Alkylidin-Komplexen über eine Folge von Cycloaddition und -reversion über intermediäre Metallacyclobutene (siehe Abbildung 3-15).

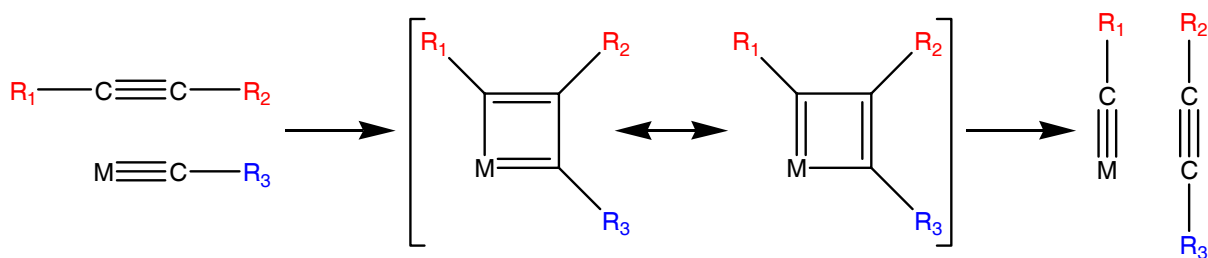
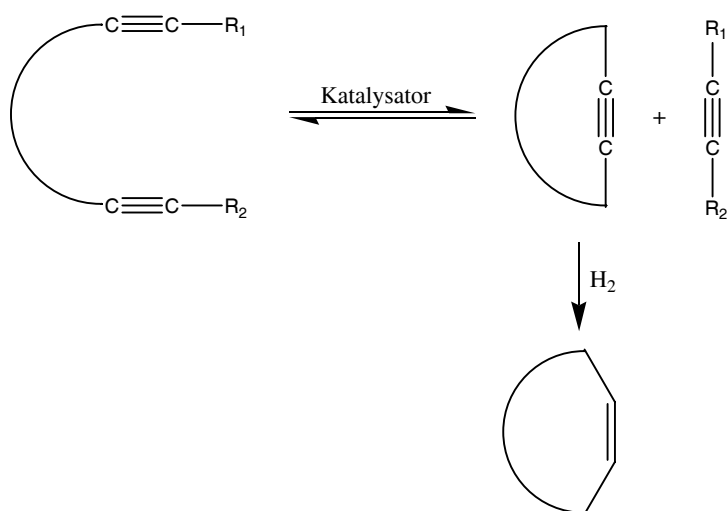


Abbildung 3-15: Mechanismus der Alkinmetathese.

Des Weiteren wurden Multikomponentensysteme, beispielsweise auf Basis von Molybdänhexacarbonyl und Phenol-Additiven, mit bisher strukturell unbekannten katalytisch aktiven Spezies untersucht.

Neben literaturbekannten Beispielen wie der Kreuzmetathese niederer Ethinderivate^[Psc99] und der Präparation ungesättigter Polymere^[Wei97] ist die Reaktion besonders zur Darstellung isomerenreiner Cycloalkene geeignet. Bei der Ringschlussmetathese von längerkettigen Dienen zu Makrocyclen ist in der Regel keine Kontrolle über die Konfiguration der Doppelbindung möglich. Die Produkte der Cyclisierung entstehen daher als Gemisch von E- und Z-Isomeren. Als Alternative bietet sich hier die Ringschlussmetathese von acyclischen Diinen zu den Cycloalkinen mit anschließender selektiver partieller Hydrierung zum entsprechenden Cycloalken an:



3.2 Desaktivierung

In der chemischen Praxis gibt es keine gleich bleibend stabilen Katalysatoren. Eines der Hauptprobleme der Katalyse ist daher die Abnahme der Aktivität a eines Katalysators mit fortschreitender Reaktionsdauer, die so genannte Desaktivierung^[For99].

$$a = f(\text{Reaktionsdauer})$$

(Gleichung 3-2)

Während der zu Beginn einer Reaktion stattfindenden Formierungsphase steigt die Aktivität eines Katalysators in der Regel an, um danach ihren maximalen Wert zu erreichen. Im weiteren zeitlichen Verlauf kann der chemischen Reaktion dann eine Desaktivierung überlagert sein, die für eine kontinuierliche Abnahme der Aktivität sorgt.

Desaktivierendes Verhalten wird zumeist bei heterogenen Katalysatoren beobachtet, kommt aber auch bei homogenkatalytischen Systemen vor. Die Aktivitätsabnahme kann in günstigen Fällen sehr langsam verlaufen und sich über Monate oder Jahre erstrecken, wie beispielsweise bei der Ammoniak-Synthese. In ungünstigeren Fällen kann sie aber auch sehr schnell - in der Größenordnung von Sekunden - verlaufen, wie etwa beim Fluid Catalytic Cracking^[Lev99]. Tabelle 3-3 zeigt einige Beispiele für katalytische Prozesse geordnet nach der Dauer der Desaktivierung^[Cor03].

Tabelle 3-3: Einige exemplarische Prozesse mit ihren Desaktivierungsdauern.

Desaktivierungsdauer	Prozess
Jahre	Epoxidierung von Ethylen, Hydrodesulfurierung (HDS)
Monate	Formaldehyd-Synthese
Wochen	katalytisches Reformieren
Tage oder Minuten	Fetthärtung
Sekunden	Fluid Catalytic Cracking (FCC)

Die Desaktivierung von Katalysatoren findet simultan zur Hauptreaktion statt. Sie kann sowohl physikalische als auch chemische Ursachen haben. Desaktivierende Vorgänge können mitunter verlangsamt oder einige ihrer Konsequenzen verhindert werden, in der Regel sind sie aber nicht vermeidbar^[For99].

3.2.1 Ursachen der Desaktivierung

Das Phänomen der Desaktivierung tritt theoretisch bei jeder katalysierten Umsetzung auf. Die Ursache liegt prinzipiell immer in einer Abnahme der Gesamtanzahl der für die Reaktanten zugänglichen katalytisch aktiven Zentren. Die Gründe für desaktivierendes Verhalten können bei unterschiedlichen Reaktionen aber völlig verschiedener Natur sein. Sie werden nicht nur dadurch bestimmt, ob die Reaktion homogen oder heterogen katalysiert verläuft, sondern auch durch das Reaktionsmedium, die Reaktionsbedingungen und durch die Reaktion selbst. Als desaktivierende Prozesse werden hauptsächlich Ablagerungen auf dem Katalysator (Abschnitt 3.2.1.1), Vergiftung der Aktivzentren des Katalysators (Abschnitt 3.2.1.2), Sintern der Katalysatorpartikel (Abschnitt 3.2.1.3) und Verlust des aktiven Materials durch Austrag (Abschnitt 3.2.1.4) beobachtet. Oft treten diese Prozesse allerdings nicht isoliert, sondern in Kombination auf.

3.2.1.1 Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche (Coking)

Bei katalysierten Reaktionen von Kohlenwasserstoffen kommt es am Katalysator immer zu Nebenreaktionen unter Bildung kohlenstoffreicher Ablagerungen, welche die aktive Oberfläche bedecken. Die Ablagerungen aus Kohlenstoff oder Coke können durch die Bedeckung der aktiven Zentren oder durch die Blockierung respektive den Verschluss der Porenöffnungen (pore blocking) zur Desaktivierung des Katalysators beitragen.

Die Mechanismen der Kohlenstoffbildung und -ablagerung sind für gewöhnlich abhängig von der Art des Katalysators. So weisen metallische Katalysatoren völlig andere Mechanismen als oxidische oder sulfidische Katalysatoren auf. Bei der Bildung von Kohlenstoffablagerungen aus Kohlenmonoxid auf metallischem Nickel ist beispielsweise die Dissoziation des Kohlenmonoxids der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, dem sich die Entstehung verschiedenster Kohlenstoffformen anschließt^[Bar82, Mcc79]. Bei Katalysatoren auf Basis von Oxiden oder Sulfiden sind die Mechanismen in der Regel viel komplexer. Sie können für gewöhnlich als eine Kondensations-Polymerisation aufgefasst werden, bei der sich auf der Oberfläche makromolekulare Spezies bilden. Die Mechanismen verlaufen meist über Carbenium-Ionen und werden daher vornehmlich durch (Brönsted-)saure Zentren katalysiert. Der Anteil der Ablagerungen auf dem Katalysator kann bis zu 20 % (g g^{-1}) der gesamten Katalysatormasse betragen. Deren Bildung verläuft schneller in Gegenwart von Wasserstoff-Akzeptoren wie z.B. Alkenen. Die chemischen Eigenschaften der Ablagerungen hängen stark von den Bedingungen bei deren Bildung ab, wie von der Temperatur, dem Druck, dem Alter des Katalysators und der Zusammensetzung von Edukten und Produkten. Die Ablagerungen

müssen nicht gleichmäßig verteilt sein, sondern konzentrieren sich meist auf die äußere Oberfläche der Katalysatorpartikel. Die geringere Vercokung im Inneren der Poren resultiert aus Stofftransportwiderständen in den Poren. Mit der Akkumulation von Kohlenstoff in den Poren verringert sich deren Querschnitt und der Stofftransportwiderstand steigt an. Durch Ablagerungen an den Porenöffnungen kann der Innenraum der Poren effektiver blockiert werden als bei gleichmäßiger Verteilung über das innere Porensystem der Partikel.

Die Untersuchung vercokter Katalysatoren kann auf verschieden Art und Weise erfolgen. Die Menge des abgelagerten Kohlenstoffs ist durch temperaturprogrammierte Oxidationen in Mikrowaagen leicht zugänglich. Die ungleichmäßige Verteilung der Ablagerungen kann mittels ^{13}C -NMR oder EPR analysiert werden^[For99].

Eine schematische Darstellung der Katalysatordesaktivierung durch Coking ist in Abbildung 3-16 zu sehen.



Abbildung 3-16: Schematische Darstellung der Desaktivierung durch Coking.

Beispiele für Prozesse, bei denen die Desaktivierung von Katalysatoren durch cokeartige Ablagerungen verläuft, stellen die Crackverfahren zur Spaltung mittlerer Kohlenwasserstoffe oder höherer Erdölfraktionen dar. Beim so genannten Fluid Catalytics Cracking (FCC) beispielsweise erfolgt die Desaktivierung so schnell, dass der Katalysator kontinuierlich regeneriert werden muss.

3.2.1.2 Vergiftung aktiver Zentren (*Poisoning*)

Die Desaktivierung durch Vergiftung katalytisch aktiver Zentren resultiert aus der Adsorption von Fremdschubstanzen, die als Verunreinigungen im Feed enthalten sein können. Die adsorbierten Fremdmoleküle verhindern die katalytische Reaktion entweder durch die sterische Abschirmung (geometrischer Effekt) oder durch die Beeinflussung der elektronischen oder chemischen Eigenschaften des Aktivzentrums (chemischer Effekt). Eine schematische Darstellung der Katalysatordesaktivierung durch Vergiftung ist in Abbildung 3-17 zu sehen.

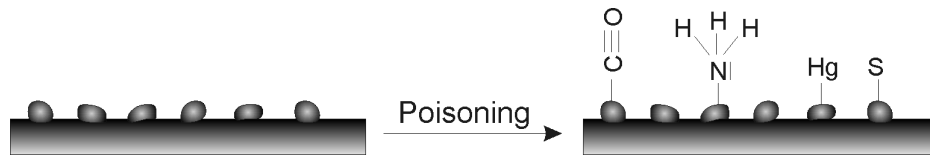


Abbildung 3-17: Schematische Darstellung der Desaktivierung durch Vergiftung.

Nach der Art der Adsorption unterscheidet man für gewöhnlich zwischen Katalysatorgiften und Inhibitoren. Gifte chemisorbieren irreversibel unter Ausbildung starker chemischer Bindungen, wohingegen Inhibitoren lediglich schwach durch Physisorption adsorbieren und somit wieder abgespalten werden können^[Hab95]. Daher gestaltet sich die Regeneration im Falle physisorbierter Fremdstoffen in der Regel relativ einfach. Durch Entfernung der Verunreinigungen aus dem Feed kann das Adsorptionsgleichgewicht verschoben und die Desorption der Adsorbate favorisiert werden. Beispielsweise stellen die Oxigenate Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser Inhibitoren für den Katalysator der Ammoniaksynthese (nach Haber und Bosch) dar. Durch die Inhibition der Stickstoffadsorption auf der Eisenoberfläche wird die Aktivität des Katalysators durch diese Substanzen kontinuierlich verringert. Werden diese Substanzen aus dem Frischgas entfernt (und der Katalysator zur Entfernung von Sauerstoff auf der Oberfläche hydriert) kann der Katalysator bis auf seine ursprüngliche Aktivität regeneriert werden. Bei irreversibel wirkenden Katalysatorgiften nimmt der Katalysator dauerhaften Schaden, eine Regeneration des Katalysators durch Desorption ist somit in der Regel nicht mehr möglich. Im Folgenden soll allerdings nicht mehr zwischen Giften und Inhibitoren unterschieden werden, da die Mehrheit der Eigenschaften auf beide Klassen zutrifft.

Weiterhin können Katalysatorgifte als selektive oder unselektive Substanzen eingeordnet werden. Unselektive Gifte adsorbieren gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche ohne Bevorzugung bestimmter Stellen. Dadurch ist die Aktivität linear abhängig von der Menge der adsorbierten Moleküle. Während der gleichmäßigen Verringerung der Aktivität sollte sich die Selektivität der Reaktion durch die Vergiftung nicht ändern. Selektive Katalysatorgifte hingegen zeigen eine ungleichmäßige Verteilung auf der Oberfläche in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Adsorptionsplätze. In der Regel erfolgt die Adsorption selektiver Katalysatorgifte bevorzugt an den katalytisch aktiven Zentren, wodurch ein vergleichsweise schnellerer Aktivitätsabfall als bei unselektiven Adsorbaten resultiert (siehe Abbildung 3-18)^[Ert97].

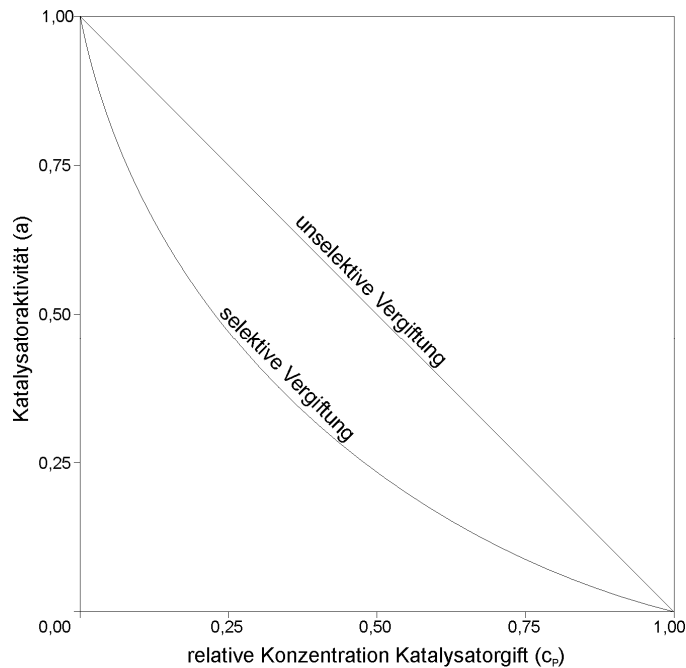


Abbildung 3-18: Aktivitätsabfall bei selektive und unselektiven Katalysatorgiften.

Selektive Gifte können daher auch Einfluss auf die Selektivität der Reaktion nehmen. Bei Katalysatoren, die unterschiedliche aktive Zentren besitzen und somit gleichzeitig mehrere chemische Umsetzungen katalysieren können, kann die Selektivität eines Produkts durch die Vergiftung der erforderlichen aktiven Spezies zugunsten der anderen Selektivitäten verringert werden. Beispielsweise bestehen Reformingkatalysatoren aus Platin zur Hydrierung und Dehydrierung auf dem Trägermaterial, das gleichzeitig als saurer Katalysator für das Cracken und die Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe sorgt. Die basischen Stickstoffverbindungen im Feed binden bevorzugt an das saure Aluminiumoxid und verringern damit die Aktivität des Katalysators zur Isomerisierung ohne die hydrierende bzw. dehydrierende Funktion des Platins stark zu beeinflussen. Diese Eigenschaften selektiver Katalysatoren können allerdings auch eingesetzt werden, um aktive Zentren bewusst zu vergiften um ungewünschte Nebenreaktionen zu unterdrücken.

Durch die starke Bindung der Gifte an das katalytische Zentrum können die Fremdschubstanzen auch bei äußerst geringer Konzentration auf dem Katalysator akkumulieren. Daher beeinflussen Katalysatorgifte die Aktivität mitunter schon bei äußerst geringen Konzentrationen. Durch die sehr geringen Mengen adsorbierter Substanzen gestaltet sich in der Regel eine Analyse der desaktivierten Katalysatoren schwierig. Da die Adsorbate auf der Oberfläche des Katalysators chemisorbieren, kommen bevorzugt oberflächensensitive Methoden zum Einsatz.

Im Folgenden soll auf einige exemplarisch ausgewählte Katalysatorklassen und deren typische Katalysatorgifte eingegangen werden. Für Katalysatoren auf Basis elementarer Metalle, typischerweise Metalle der VIII. (Eisen, Ruthenium, Osmium, Kobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium und Platin) und I. Nebengruppe (Kupfer, Silber, Gold), stellen Moleküle mit Elementen der V. (Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon) und VI. Hauptgruppe (Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur) typische Katalysatorgifte dar^[Max51]. Katalysatoren auf Basis von Metalloxiden sind für gewöhnlich resistenter gegen die Desaktivierung durch Vergiftung. Saure Katalysatoren, wie beispielsweise Crack-Katalysatoren, werden durch basische Substanzen wie Alkalimetalle oder organische Amine deaktiviert^[Ocn94], wohingegen nichtsaure Katalysatoren beispielsweise durch Blei, Quecksilber, Arsen und Cadmium vergiftet werden^[Mil50, Pin66]. Einige weitere Katalysatorgifte bedeutender industrieller Verfahren sind in Tabelle 3-4 aufgeführt.

Tabelle 3-4: Identifizierte Katalysatorgifte einiger industrieller Reaktionen^[For99].

Prozess	Katalysatorsystem	Katalysatorgift(e)
Ammoniaksynthese	Fe	CO, CO ₂ , H ₂ O, C ₂ H ₂ , S, Bi, Se, Te, P
Steam-Reforming	Ni auf Al ₂ O ₃	H ₂ S, As, HCl
Methanolsynthese	Cu	H ₂ S, AsH ₃ , PH ₃ , HCl
Katalytisches Cracken	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Zeolithe	NH ₃ , Na, org. Basen, Schwermetalle
CO Hydrierung	Ni, Co, Fe	H ₂ S, COS, As, HCl
Oxidation	V ₂ O ₅	As
Autoabgaskatalyse	Pt, Pd	Pb, P, Zn
Methanолоxidation	Ag	Fe, Ni, Carbonyle
Ethylenoxid	Ag	C ₂ H ₂
viele weitere Reaktionen	Seltenerdmetalle	Pb, Hg, As, Zn

3.2.1.3 Sintern des Katalysatormaterials (Sintering)

Unter Sintern versteht man allgemein die Abnahme der aktiven Oberfläche aufgrund struktureller Modifikationen wie beispielsweise der Migration kleinerer Kristallite in größere Partikel oder der Änderung des Porengefüges poröser Materialien. Die Prozesse haben rein physikalische Ursachen und treten in der Regel erst bei höheren Temperaturen auf.

Sintern kann unter anderem sowohl bei metallischen Trägerkatalysatoren als auch bei Katalysatoren auf Basis von Metalloxiden auftreten. Bei metallischen Katalysatoren erfolgt

die Desaktivierung durch Agglomeration und Zusammenwachsen kleinerer metallischer Kristallite zu größeren mit einer, im Verhältnis zu ihrem Volumen, geringeren Oberfläche. Das Sinterverhalten hängt stark von der Temperatur und nur in geringerem Maße von anderen Faktoren wie z.B. der umgebenden Atmosphäre^[Bar83], der Form und Größe der Kristallite^[Geu75] oder Porengrößen^[Fra82] ab. Weiteren Einfluss können Verunreinigungen im Trägermaterial oder im Aktivmetall ausüben. So können Elemente wie Blei, Bismut, Chlor, Fluor und Schwefel die Mobilität von Metallen auf Trägermaterialien erhöhen und somit zu einer beschleunigten Desaktivierung führen, während Elemente wie Calcium, Barium, Cer oder Germanium durch die Verringerung der Mobilität die Stabilität des Katalysators mitunter deutlich verbessern.

Katalysatoren auf Basis von Metalloxiden zeigen ebenfalls Sinterverhalten durch die Vereinigung, respektive das Wachsen der oxidischen Kristallite. Die einhergehende Vergrößerung der Kristallitdimension führt, ähnlich den Prozessen bei metallischen Trägerkatalysatoren, zur Verkleinerung der spezifischen Oberfläche. Zu den zahlreichen Einflussfaktoren auf das Sinterverhalten oxidischer Katalysatoren zählen neben der Temperatur auch das Trägermaterial selbst, die anfängliche Größe der Kristallite sowie deren Verteilung und die umgebende Atmosphäre. So können Bestandteile der Gasphase wie beispielsweise Wasserdampf das Sintern signifikant beschleunigen. Weiterhin kann das Sintern durch zugesetzte Additive wie im Fall des Aluminiumoxids durch Bariumoxid, Ceroxid oder Zirkoniumoxid verlangsamt oder aber durch Natriumoxid beschleunigt werden. Mit der Verringerung der spezifischen Oberfläche geht meist auch eine Verkleinerung der Porenöffnungen einher, wodurch die Diffusion der Reaktanten zu den aktiven Zentren im Inneren der Poren verhindert wird.

Eine schematische Darstellung der Desaktivierung durch Zusammenwachsen der Kristallite eines Katalysators ist in Abbildung 3-19 dargestellt.

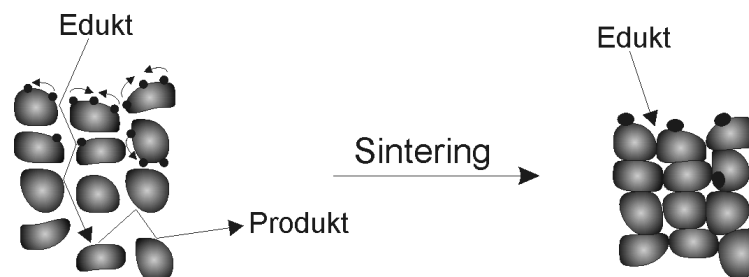


Abbildung 3-19: Schematische Darstellung der Desaktivierung durch Sintern.

Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des Sinterverhaltens wird die Desaktivierung durch Sintern oft bei stark exothermen Reaktionen beobachtet. Exemplarisch sei hier die Darstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) aus *ortho*-Xylol genannt, bei der es trotz der Reaktionsführung in Rohrbündelreaktoren durch die starke Exothermie der Reaktion zu überhitzten Stellen (Hot-Spots) im Reaktor kommt, an denen die Katalysatorschüttung sintert. Die quantifizierende Untersuchung von Sintervorgängen erfolgt über deren Auswirkungen. So sind Verringerungen der spezifischen Oberfläche der Katalysatorpartikel durch Physisorption von Stickstoff nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) zugänglich. Die Porosität desaktivierter Katalysatoren ist durch Quecksilber-Porosimetrie zugänglich und Änderungen der Dispersion der aktiven Materialien können mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erkannt werden.

3.2.1.4 Austrag des katalytisch aktiven Materials (Leaching)

Die trivialste Form der Desaktivierung ist der Austrag des katalytisch aktiven Materials über die Konvektion der fluiden Phase.

Der Austrag des Materials kann über die Bildung leichtflüchtiger Derivate oder, im Falle eines hinreichenden Dampfdrucks der Spezies, auch direkt ohne vorherige Reaktion über die Gasphase erfolgen. Bei katalysierten Reaktionen in flüssiger Phase können auch geringe Löslichkeiten der katalytischen Spezies im Lösungsmittel für deren Verlust verantwortlich sein.

Beispiele für den Austrag des aktiven Materials über die fluide Phase ist die Bildung leichtflüchtigen Kupferchlorids (CuCl_2) auf Kupferkatalysatoren in Gegenwart von Chlor, sowie die Bildung zahlreicher leicht flüchtiger Carbonyle^[Bar84] in Gegenwart von Kohlenmonoxid (siehe Abbildung 3-20).

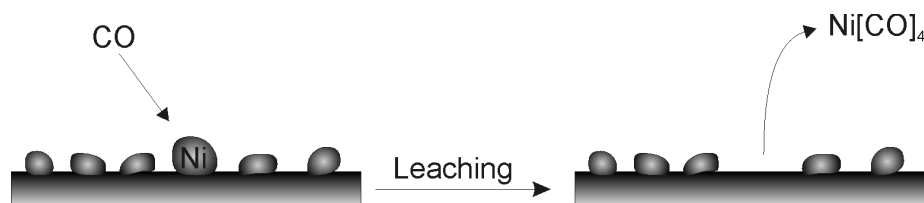


Abbildung 3-20: Schematische Darstellung der Desaktivierung durch Leaching.

Neben dem Austrag flüchtiger Derivate des katalytisch aktiven Materials über die Gasphase gibt es noch einige weitere Prozesse, die zum Verlust des Katalysators führen können. Bei mechanischer Beanspruchung der Katalysatoren aufgrund von Verwirbelung oder Transport

kommt es unweigerlich zum Abrieb kleinerer Partikel, die durch fluide Strömungen aus dem Reaktor ausgetragen werden können. Diese Form des Katalysatorverlusts, respektive der damit verbundenen Desaktivierung, tritt häufig in Wirbelschicht- oder Fließbett-Reaktoren auf. Für Verfahren wie beispielsweise das Fluid Catalytic Cracking (FCC) ist die Entwicklung abriebfester Katalysatoren von großer Bedeutung. Zu den weiteren Möglichkeiten der Ursachen des Austrags fester Partikel zählen die Erosion durch Fluide mit hoher Geschwindigkeit oder auch das Ablösen von Bruchstücken von der Katalysatoroberfläche aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnung der Bestandteile des Katalysators.

Die Untersuchung des Katalysatorverlusts erfolgt durch Bestimmung des Gehalts an aktivem Material im Austrag oder Ausbauproben mittels konventioneller Quantifizierungsmethoden, wie beispielsweise durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), induktiv gekoppeltes Plasma (ICP).

3.2.1.5 Phasenumwandlungen

Die Desaktivierung von Katalysatoren durch Phasenumwandlung resultiert aus der Umwandlung einer kristallinen Phase in eine andere und kann somit als eine extreme Form des Sinterns angesehen werden^[For99]. Phasenumwandlungen kommen sowohl bei metallischen Trägerkatalysatoren als auch bei oxidischen Katalysatoren vor, sie treten allerdings nur unter vergleichsweise hohen Temperaturen auf.

Bei geträgerten Metallkatalysatoren kann ein Einbau des aktiven Metalls in das Trägermaterial stattfinden. Beispielsweise wird Nickel ab Temperaturen von 1000 °C in Aluminiumoxid-Träger unter Ausbildung eines katalytisch inaktiven Nickelaluminats eingebaut.

Bei oxidischen Katalysatoren kann eine katalytisch aktive kristalline Phase in eine andere mit völlig unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften umgewandelt werden. Bei höheren Temperaturen erfolgt z. B. die Umwandlung von γ -Aluminiumoxid in δ -Aluminiumoxid, die mit einer Verringerung der spezifischen Oberfläche von 150 auf weniger als 50 m² g⁻¹ einhergeht^[For99].

Die Untersuchung von Änderungen im Kristallgefüge oder der Zusammensetzung des Festkörpers kann beispielsweise durch (Pulver-) Röntgendiffraktometrie (XRD) oder Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) erfolgen.

3.2.2 Vermeidung oder Umkehrung der Desaktivierung

Eie Eingangs erwähnt kann die Desaktivierung, mitunter sehr langsam, in ungünstigen Fällen aber auch sehr schnell verlaufen. Unabhängig von der Geschwindigkeit sinkt die Aktivität des Katalysators nach einer verfahrensspezifischen Zeitspanne unter das Mindestmaß der Wirtschaftlichkeit einer Produktionsanlage, ab der sowohl die Aktivität als auch die Selektivität des Katalysators einen wirtschaftlichen Betrieb nicht mehr erlauben. Zur ökonomischen Fortführung des Produktionsprozesses muss daher die Aktivität des Katalysators wiederhergestellt werden.

Das Ausmaß der Desaktivierung kann über die Reaktionsbedingungen stark beeinflusst werden. Die Temperatur, bei der die Reaktion durchgeführt wird, ist für gewöhnlich die stärkste Einflussgröße, sowohl auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion, als auch auf die der Desaktivierung. Durch die Wahl optimaler Reaktionstemperaturen kann somit unter Umständen ein Kompromiss zwischen beiden Prozessen gefunden und somit ein längerer Betrieb ermöglicht werden. Weiterhin kann die Aktivität bei fortschreitender Desaktivierung durch die ständige oder schubweise Zugabe von Promotoren auf einem höheren Wert gehalten werden. Für viele Katalysatorsysteme sind effektive Methoden zur Regeneration desaktivierter Katalysatoren bekannt, wie beispielsweise die oxidative Aufarbeitung zur Entfernung cokeartiger Ablagerungen. Die Umkehr der Desaktivierung durch Regeneration ist allerdings nicht in allen Fällen möglich. Im Falle eines Versagens der Katalysator-Aufarbeitung bleibt letztendlich nur noch der Austausch des gesamten Katalysators.

Ziele der Katalysatorforschung sind daher, zur Verlängerung des Produktionsbetriebs die Geschwindigkeit von Desaktivierungsvorgängen zu verringern oder aber geeignete Verfahren zur Wiedergewinnung der Aktivität zu entwickeln.

Wichtig ist zunächst die Aufklärung der Mechanismen, die zur Desaktivierung des Katalysators führen, denn nur mit deren Kenntnis sind gezielte Maßnahmen zur Vermeidung möglich. Die spezifischen Maßnahmen zur Vermeidung oder Regeneration bei den verschiedenen Desaktivierungsphänomenen sind im Folgenden aufgeführt.

Desaktivierung durch Vergiftung

Im Fall reversibler Vergiftung der katalytisch aktiven Zentren ist die Desorption in der Regel durch die Entfernung der Katalysatorgifte aus dem Reaktionsmedium oder durch Spülen mit reinen Lösungsmitteln bzw. Gasen möglich. Irreversibel vergiftete Katalysatoren können nur

schwer regeneriert werden, sie erfordern meist eine chemische Behandlung des Katalysators oder dessen Austausch.

Ziel ist daher die nahezu vollständige Entfernung der Katalysatorgifte aus den Edukten mittels chemischer oder physikalischer Verfahren, um die Desaktivierung auf ein wirtschaftlich vertretbares Maß zu verringern. Für gewöhnlich erfolgt die Feinreinigung des Feeds durch Adsorption der Verunreinigungen an einem Festbett, wie beispielsweise die Adsorption von Quecksilberspuren an Aktivkohlen oder von Wasser an Molekularsieben. Zur Entfernung geringster Spuren sind Adsorptionsverfahren auf Basis chemischer Prozesse den Vorzug zu geben, wie z. B. die Entfernung von Schwefelwasserstoff mit Zinkoxid. Speziell bei preisgünstigeren Katalysatoren kann eine weitere Schüttung des Katalysators vor dem chemischen Reaktor zur Vermeidung der Desaktivierung beitragen. Bei selektiv wirkenden Katalysatorgiften ist eine effektive Adsorption der Substanzen an dieser Opferschüttung (engl. guard bed) möglich. Reine chemische Maßnahmen zur Entfernung der Fremdsubstanzen stellen beispielsweise die selektive Hydrierung von Dienen und Alkinen oder die katalytische Hydrodesulfurierung (HDS) zur Entfernung schwefelhaltiger Verbindungen dar.

Letztendlich kann auch über das Katalysatordesign Einfluss auf die Empfindlichkeit gegenüber desaktivierenden Adsorbaten genommen werden. Durch die Kombination geeigneter Katalysatorbestandteile lässt sich die Resistenz deutlich erhöhen. Beispielsweise sind reine Kupferkatalysatoren für die Methanolsynthese sehr empfindlich gegen schwefelhaltige Verbindungen. Durch die Zugabe von Zinkoxid werden diese als Zinksulfid gebunden und die Vergiftung des eigentlich katalytisch aktiven Materials verhindert. Aber auch die spezifische Oberfläche der Katalysatoren, die mittlere Porengröße sowie die Porengrößenverteilung und die Größe der Pellets können die Geschwindigkeit der Vergiftung beeinflussen.

Desaktivierung durch Coking

Die Desaktivierung durch Ablagerungen ist in den meisten Fällen intrinsisch bedingt und kann daher nicht oder nur schwerlich vermieden werden. Sie kann aber in gewissen Grenzen durch die Wahl geeigneter Katalysatoren und Betriebsbedingungen kontrolliert werden. Parallel zur Cokebildung finden in der Regel auch Prozesse zum Abbau der Ablagerungen, etwa durch Oxidation oder Hydrierung, statt. Mitunter können diese Prozesse mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen, wodurch die abgeschiedene Cokemenge und damit die Aktivität des Katalysators zeitlich konstant bleiben. Nur im Falle einer dominierenden Cokebildung wächst die Menge der Ablagerungen an und der Katalysator desaktiviert. Als prinzipieller

Ausweg gilt es die Bedingungen zu vermeiden, bei denen die Cokebildung favorisiert ist. Weiterhin kann über die Katalysatorzusammensetzung Einfluss auf das Ausmaß der Cokebildung genommen werden. Promotoren, welche die Vergasung der Ablagerungen katalysieren oder die sauren Zentren des Katalysators neutralisieren und somit die Entstehung intermediärer Carbeniumionen verhindern, wirken sich positiv auf die Lebensdauer des Katalysators aus. Zugewetztes Kalium z. B. kann sowohl die Vergasung der adsorbierten Kohlenstoffverbindungen beschleunigen als auch die sauren Zentren neutralisieren. Neben dem Katalysator selbst kann das Vercoken auch über das Reaktionsmedium beeinflusst werden. So führt eine geringere Konzentrationen der Edukte durch Verdünnung mit inerten Bestandteilen in der Regel zu geringeren Vercokungsraten, allerdings auch zu kleineren Raumzeitausbeuten. So führt z. B. bei der Dampf-Reformierung (Steam-Reforming) von Kohlenwasserstoffen die Verringerung des Partialdrucks an Kohlenwasserstoff durch den Zusatz von Wasserdampf zu einer verringerten Vercokungsneigung und damit auch zu weniger Ablagerungen auf dem Nickelkatalysator.

Als weiteres Beispiel für die Beeinflussung der Desaktivierungstendenz durch die Betriebsbedingungen sei die Reaktionsführung unter überkritischen Bedingungen genannt. Aufgrund der gegebenenfalls erhöhten Löslichkeit in überkritischen Fluiden können die Ablagerungen unter Umständen ausgetragen und der Katalysator somit *in situ* regeneriert werden (siehe Abschnitt 3.3.4)^[Bai99].

Die Regeneration desaktivierter Katalysatoren erfolgt gewöhnlich durch oxidative Aufarbeitung unter Abbrand der kohlenstoffartigen Ablagerungen. Der Abbrand kann sowohl diskontinuierlich nach der chemischen Reaktion oder durch integrierte Reaktorkonzepte auch kontinuierlich während der Reaktion erfolgen. Beim Fluid Catalytic Cracking (FCC) beispielsweise wird der Katalysator während des Betriebs fortwährend dem Reaktor entnommen, in einem externen Regenerator oxidiert und anschließend dem Reaktor wieder zugeführt. In Tabelle 3-5 sind einige gängige Reaktorkonzepte für heterogen katalysierte Reaktionen nach der Dauer der Desaktivierung dargestellt.

Tabelle 3-5: Reaktorkonzepte nach Dauer der Katalysatordeaktivierung.

zeitlicher Bereich	Reaktorkonzept
Jahre	Festbettreaktor, keine Regeneration
Monate	Festbettreaktor, Regeneration wenn Reaktor off-line
Wochen	Festbettreaktor in swing-mode Bewegtbett-, Wanderbett-Reaktor
Minuten bis Tage	Wirbelschicht-, Suspensions-Reaktor, kontinuierliche Regeneration
Sekunden	Riser-Reaktor, kontinuierliche Regeneration

Durch die Verbrennungsprozesse kann es lokal zu hohen Temperaturen kommen, die wiederum ein Sintern des Katalysatormaterials bewirken können. Als schonende Alternativen zur oxidativen Regeneration sind weiterhin die Extraktion der cokeartigen Ablagerungen mit konventionellen organischen Lösungsmitteln oder überkritischen Fluiden denkbar^[Bai99].

Desaktivierung durch Sintern

Sinterverhalten von Katalysatoren oder Trägermaterialien tritt erst bei höheren Temperaturen auf. Ursache dafür können zum einen die äußerlich aufgeprägte Reaktionstemperatur oder zum anderen auch lokale Überhitzung in Mitten von Katalysatorschüttungen aufgrund schlechter Wärmeabfuhr, wie beispielsweise bei Hot-Spots in Rohrreaktoren, sein. Möglichkeiten zu Erhöhung der Stabilität des Katalysators sind daher in erster Linie die Durchführung der Reaktion bei geringerer Temperatur und die Verbesserung der Wärmeabfuhr. Reaktorkonzepte mit erzwungener homogener Temperaturverteilung, wie beispielsweise Wirbelschichtreaktoren können der lokalen Überhitzung vorbeugen und das Ausmaß von Sintervorgängen verringern.

Künstliches Altern oder Tempern des Katalysators kann zwar das Sintern während des Betriebs nicht verhindern, ermöglicht aber die Reaktion über längere Zeit bei gleicher Aktivität des Katalysators durchzuführen und somit die Planbarkeit des Verfahrens zu verbessern.

Desaktivierung durch Austrag

Der Austrag des katalytisch aktiven Materials durch die fluide Phase kann durch die Reaktionsführung bei höherem Druck oder auch eine Vorsättigung des Feeds mit dem flüchtigen Bestandteil gegebenenfalls zu einer Verbesserung der Stabilität des Katalysators führen.

Im Fall des Verlusts durch Abrieb oder Erosion kann der Desaktivierung durch die Entwicklung mechanisch stabilerer Trägermaterialien oder Katalysatoren mit einer stärkeren Bindung des Aktivmaterials auf dem Träger vorgebeugt werden.

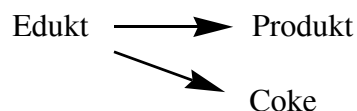
3.2.3 Ökonomische Auswirkungen der Desaktivierung

Die Desaktivierung resultiert primär in einer verringerten Standzeit der eingesetzten Katalysatorsysteme. Die Katalysatorstandzeit wiederum stellt einen wesentlichen Beitrag zur Wirtschaftlichkeit eines Herstellungsverfahrens, respektive eines chemischen Produktes dar. Als Folge geringer Standzeiten müssen Produktionsanlagen oder Anlagenteile häufiger abgeschaltet werden, um den Katalysator zu regenerieren oder zu ersetzen. Durch den häufigen Stillstand verringert sich die on-stream Zeit der Produktionsanlage (von theoretisch 8760 h a^{-1}). Hinzu kommen weitere Kosten für die Regeneration oder Neubeschaffung des Katalysators. Im Fall eines Austauschs fallen unter Umständen zusätzliche Kosten für das Recycling, beispielsweise die Wiedergewinnung von Edelmetallen oder die Endlagerung in Sondernülldeponien an. Durch den Stillstand der Produktionsanlage bewirken kürzere Standzeiten des Katalysators eine Verringerung der jährlichen Produktionskapazität und haben damit ebenfalls Auswirkungen auf die Nennkapazität der Anlage. Alle diese Faktoren führen letztendlich zu einer Erhöhung der Herstellkosten eines chemischen Produktes. Als Folge geringer Standzeiten der Katalysatoren müssen neue Verfahrensentwicklungen daher gegebenenfalls in sehr fortgeschrittenen Stadien umgestellt oder sogar abgebrochen werden. Daher ist es notwendig bereits während der Verfahrensentwicklung verlässliche Informationen über die Lebensdauer des Katalysators zu besitzen. So betreffen heute mehr als 90 % der Forschungsaufwendungen in der industriellen Katalyse Probleme der Desaktivierung von Katalysatoren^[Ost01, For99]. Zuverlässige Informationen über das Desaktivierungsverhalten können nur durch kostenintensive Langzeitexperimente in integriert betriebenen Reaktoren ermittelt werden. Bis heute sind keine verlässlichen alterungsbeschleunigenden Verfahren bekannt. Zur Reduzierung der Versuchsdauern und damit auch der Entwicklungskosten werden Versuche oft unter drastischeren Bedingungen (höhere Temperatur und höhere Konzentrationen von Edukten oder Katalysatorgiften) durchgeführt, jedoch eignen sich die Ergebnisse eher zum Vergleich verschiedener Katalysatoren und nicht für absolute Bewertungen.

3.2.4 Modelle für die Desaktivierung

Bei den mikroskopischen Vorgängen der Katalysator-desaktivierung können in Abhängigkeit vom zugrunde liegenden Mechanismus verschiedene Fälle unterschieden werden. Von Interesse sind hierbei hauptsächlich die konzentrationsabhängigen Prozesse Vercokung und Vergiftung. Die Desaktivierung durch Sintervorgänge oder Phasenumwandlungen hängen in erster Linie nur von der Temperatur und nicht von Konzentrationen ab (independent deactivation) und soll daher an dieser Stelle nicht betrachtet werden.

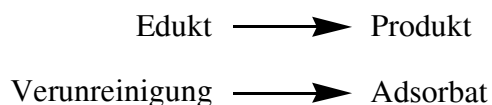
Entstehen die desaktivierenden Vercokungsprodukte in einer Parallelreaktion zur eigentlichen Reaktion aus den gleichen Edukten, spricht man von einer Parallel-Desaktivierung (parallel deactivation)^[Lev98]:



Werden die Ablagerungen hingegen durch eine Folgereaktion aus den Produkten der primären Reaktion gebildet, spricht man von einer Folge-Desaktivierung (series deactivation)^[Lev98]:



Erfolgt die Desaktivierung durch (unselektive) Katalysatorgifte, die auf der Oberfläche des Katalysators adsorbieren, verläuft die Desaktivierung neben der Hauptreaktion ohne gegenseitige Beeinflussung (side-by-side deactivation)^[Lev98]:



Die drei Mechanismen hängen von den Konzentrationen der Edukte und Produkte oder aber der Verunreinigungen im Reaktionsmedium ab.

Die Mechanismen der Desaktivierung haben zudem Einfluss auf die örtliche Verteilung der desaktivierten katalytischen Zentren. Stark adsorbierende Katalysatorgifte oder Cokeablagerungen durch Parallelreaktionen finden sich für gewöhnlich auf der äußeren Oberfläche des Katalysators und an den Porenöffnungen (pore mouth poisonig, siehe Abbildung 3-21a). In Gegensatz dazu sind schwächere und unselektiv-wirkende

Katalysatorgifte gleichmäßig über den gesamten Katalysator verteilt (uniform poisoning, siehe Abbildung 3-21b). Im letzten und ungewöhnlicheren Fall kommt es zur Desaktivierung im Inneren der Katalysatorporen (core poisoning, siehe Abbildung 3-21c). Dieses Verhalten wird bei Vercokungsprozessen durch Folgereaktionen in Gegenwart starker Transportlimitierung beobachtet.

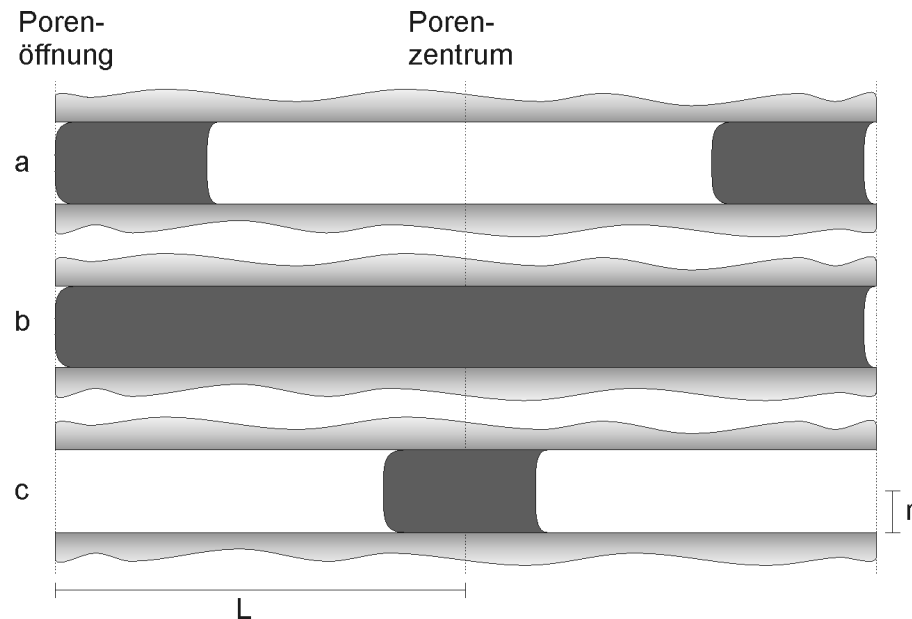


Abbildung 3-21: Schematischer Querschnitt durch das Porensystem des Katalysators.

3.2.5 Mathematische Modellierung der Desaktivierung

Wie bereits eingangs erwähnt, versteht man unter der Desaktivierung die Abnahme der Katalysatoraktivität mit fortschreitender Laufzeit. Die Aktivität a eines Katalysators kann allgemein formuliert werden als das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten einer katalysierten Reaktion nach der Laufzeit des Katalysators t und zu Beginn der Katalysatornutzung (bei $t_0 = 0$) unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen (Temperatur T_{ref} , Druck p_{ref} , Konzentration der Reaktanten c_{ref})^[Gru91, Lew98, For99].

$$a(t) = \frac{r(T_{\text{ref}}, c_{\text{ref}}, \dots, t)}{r(T_{\text{ref}}, c_{\text{ref}}, \dots, t_0)} \quad (\text{Gleichung 3-3})$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeiten $r(t)$ bei verschiedenen Laufzeiten t auch von den Konzentrationen abhängig sind, muss ihre Bestimmung bei diskontinuierlich durchgeführten Reaktionen theoretisch bei gleichen Konzentrationsverhältnissen erfolgen und nicht etwa nach

gleichen Reaktionszeiten t' . In Abbildung 3-22 ist Bestimmung der Konzentrationen bzw. der Reaktionsgeschwindigkeiten bei gleichem Umsatz am Beispiel einer diskontinuierlich durchgeführten Reaktion 1. Ordnung verdeutlicht.

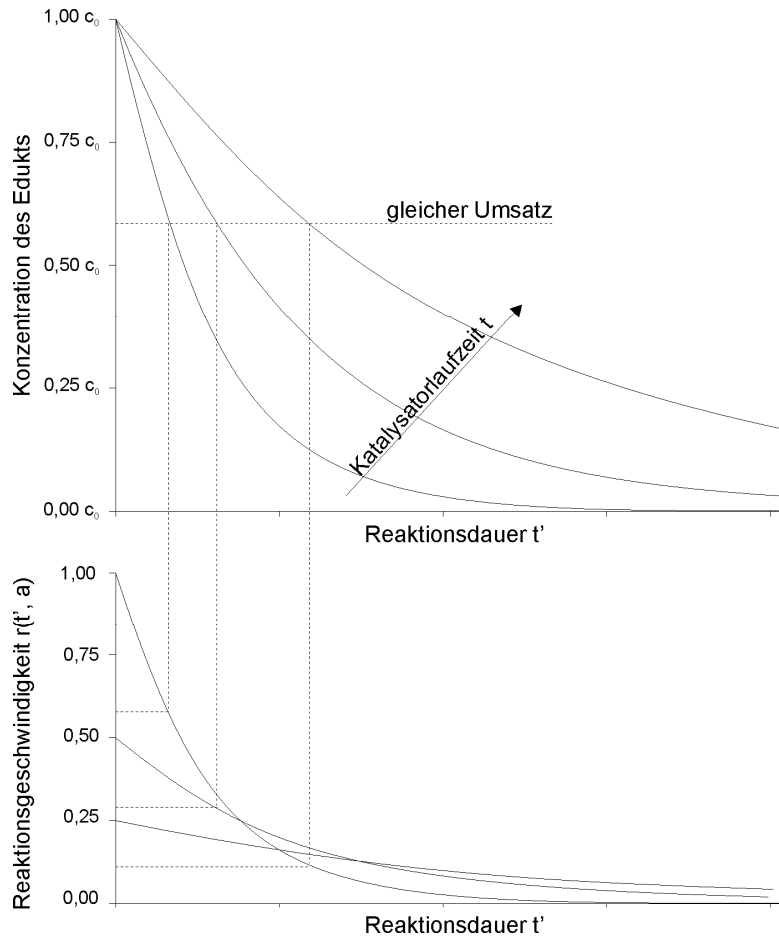


Abbildung 3-22: Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei gleichen Konzentrationen.

Die Ausgangsgeschwindigkeit $r(t_0)$ wird bei Reaktionen mit langsamer Desaktivierung direkt gemessen, bei Systemen mit schneller Desaktivierung ist der Wert durch Extrapolation der Reaktionsgeschwindigkeit auf den Reaktionsbeginn bei $t_0 = 0$ erhältlich.

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer katalytischen Umsetzung hängt neben den Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck und Konzentrationen auch von der Katalysatoraktivität ab.

$$r = r(c_i, T, p, \dots, a)$$

(Gleichung 3-4)

Nach Levenspiel et. al.^[Lev99] kann der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit separiert werden in eine zeitunabhängige Funktion, die nur von den Reaktionsbedingungen abhängt, und eine Funktion, die nur von der Aktivität und damit von der Zeit abhängig ist:

$$r = r_1(c_i, T, p, \dots) \cdot r_2(a) \quad (\text{Gleichung 3-5})$$

Es sind allerdings auch zahlreiche Beispiele bekannt, bei denen eine Separation der beiden Terme nicht möglich ist^[But88]. Die Aktivität eines Katalysators ist proportional zur Anzahl der aktiven Zentren auf der Oberfläche. Die Desaktivierung kann daher auch als die Abnahme der aktiven Zentren mit der Zeit interpretiert werden:

$$\alpha = \frac{N(t)}{N(t_0)} \quad (\text{Gleichung 3-6})$$

Ziel der mathematischen Modellierung ist es nun, die Aktivität a mit dem Anteil aktiver Zentren α in Verbindung zu bringen. Im Falle einer Separierbarkeit der chemischen Kinetik und der Kinetik der Desaktivierung existieren in der Literatur mehrere mathematische Modelle. Der weitaus größere Anteil davon beschäftigt sich allerdings lediglich mit der Desaktivierung durch Vercoken.

Erste Ansätze stammen von Voorhies et. al.^[Voo45] in Form eines empirischen Zusammenhangs zwischen dem Massenanteil des abgeschiedenen Cokes w_c und der Prozesszeit sowie einem Parameter A , der von den Edukten, dem Reaktor und den Reaktionsbedingungen abhängig ist. Der Exponent liegt meist in der Größenordnung von 0,5.

$$w_c = A \cdot t^n \quad (\text{Gleichung 3-7})$$

Bischoff et. al.^[Bis61, Bis62] stellten hingegen Zusammenhänge zwischen der abgeschiedenen Menge Coke w_c und der Aktivität a auf. Sie folgerten, dass die Zusammenhänge linear (0. Ordnung), exponentiell (1. Ordnung) oder hyperbolisch (2. Ordnung) sein könnten, wobei γ den experimentell zu bestimmenden Modellparameter darstellt.

$$\text{linear} \quad a \approx 1 - \gamma \cdot w_c \quad (\text{Gleichung 3-8})$$

$$\text{exponentiell} \quad a \approx 1 - e^{-\gamma \cdot w_c} \quad (\text{Gleichung 3-9})$$

$$\text{hyperbolisch} \quad a \approx \frac{1}{1 + \gamma \cdot w_c} \quad (\text{Gleichung 3-10})$$

In Abbildung 3-23 sind die normierten Aktivitätsverläufe als Funktion des Massenanteils jeweils für den gleichen Modellparameter ($\gamma = 0,5$) dargestellt.

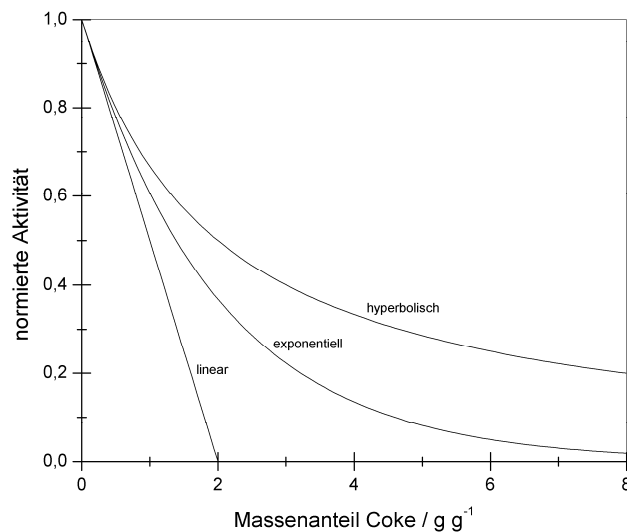


Abbildung 3-23: Aktivitätsverläufe in Abhängigkeit der abgeschiedenen Cokemenge ($\gamma=0,5$).

Die Bestimmung der Modellparameter erfolgt durch Anpassung der experimentellen Ergebnisse an das zugrunde liegende Modell. Für die experimentelle Untersuchung der Kinetik von Desaktivierungsvorgängen haben sich verschieden Arten von Laborreaktoren etabliert. Im Fall langsamer Desaktivierung werden die Untersuchungen in der Regel mit stationären Katalysatoren in absatzweise betriebenen Rührkesseln, Rohrreaktoren, Kreislaufreaktoren oder Spinning-Basket-Reaktoren durchgeführt. Desaktivierungen mit schnellerer Kinetik erfordern Reaktorkonzepte mit geförderten Feststoffen, wie beispielsweise Fließbettreaktoren oder Rohrreaktoren, bei denen der Katalysator im Gegenstrom zur fluiden Phase geführt wird^[Lev99].

3.3 Überkritische Fluide

Da in den experimentellen Arbeiten unter anderem die Metathese von überkritischem 1-Buten untersucht wurde (siehe Abschnitt 5.5.5), soll im Folgenden kurz auf die physikalisch

chemischen Eigenschaften überkritischer Fluide sowie auf deren reaktionstechnische Vorteile eingegangen werden.

3.3.1 Der überkritische Zustand

Jede reine Substanz weist in ihrem Phasendiagramm am Ende der Dampfdruckkurve - der Phasengrenzlinie zwischen dem flüssigem und dem gasförmigem Zustand - einen kritischen Punkt auf (Abbildung 3-24, links). Bei Bedingungen oberhalb dieses kritischen Punktes liegt eine Substanz definitionsgemäß als überkritisches Fluid vor. Ab diesem Punkt ist die Substanz einphasig, es ist keine Unterscheidung zwischen Flüssigkeit und Gas mehr möglich. Im entsprechenden pV-Diagramm bildet der kritische Punkt einen Sattelpunkt auf der kritischen Isotherme (Abbildung 3-24, rechts).

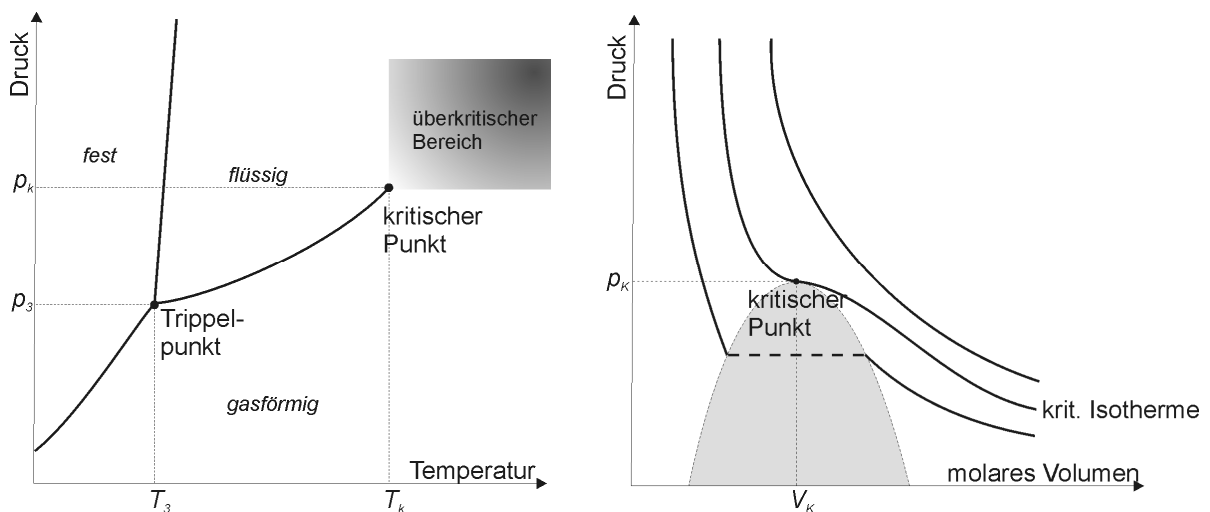


Abbildung 3-24: Phasendiagramme einer reinen Substanz (pT- und pV-Diagramm).

Die kritische Temperatur und der kritische Druck, also die Lage des kritischen Punktes, sind für jede Substanz spezifisch. Die kritischen Daten einiger wichtiger Fluide sind in Tabelle 3-6 gegenübergestellt.

Tabelle 3-6: Kritische Daten einiger ausgewählter Fluide^[Flu04, Bai99].

Fluid	$T_c / ^\circ\text{C}$	p_c / MPa	$\rho_c / \text{g cm}^{-3}$
Alkane			
Methan (CH_4)	-82,5	4,60	0,162
Ethan (C_2H_6)	32,2	4,88	0,203
Propan (C_3H_8)	96,9	4,25	0,217
Butan (C_4H_{10})	152,1	37,95	0,228
Alkene			
Ethen (C_2H_4)	9,1	5,04	0,214
Propen (C_3H_6)	91,6	4,60	0,233
1-Buten (C_4H_8)	146,4	40,02	0,233
sonstige Verbindungen			
Wasser (H_2O)	373,9	22,06	0,322
Methanol (CH_3OH)	239,4	8,09	0,272
Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	240,7	6,14	0,276
Kohlendioxid (CO_2)	30,9	7,375	0,468
Ammoniak (NH_3)	132,3	11,35	0,235
Schwefelhexafluorid (SF_6)	45,5	3,77	0,735

3.3.2 Eigenschaften überkritischer Fluide

Überkritische Fluide zeigen sowohl die Lösungseigenschaften von Flüssigkeiten als auch die Transporteigenschaften von Gasen.

Die Dichte liegt in der Nähe des kritischen Punktes mit etwa $0,3 \text{ g cm}^{-3}$ im Bereich einer typischen Flüssigkeit, wogegen die dynamische Viskosität, in der Größenordnung von 10^{-4} bis 10^{-5} Pa s , der eines typischen Gases entspricht. Überkritische Fluide verbinden damit die beiden reaktionstechnischen Vorteile einer hohen Teilchendichte bei hoher Teilchenmobilität. Aus der geringen Viskosität resultiert für gewöhnlich auch ein hoher Diffusionskoeffizient. Heterogenkatalysierte Reaktionen, die in flüssiger Phase unter Stofftransportlimitierung verlaufen, können mit Hilfe von überkritischen Fluiden optimiert werden. Die nachfolgende Tabelle stellt einige typische Stoffeigenschaften überkritischer Fluide sowie von gasförmigen und flüssigen Substanzen vergleichend gegenüber.

Tabelle 3-7: Typische Eigenschaften überkritischer Fluide^[Bai99].

Eigenschaft	gasförmig	überkritisch	flüssig
Dichte / kg m^{-3}	0,6-2	200-500	600-1600
dyn. Viskosität / 10^{-3} Pa s	0,01-0,3	0,01-0,03	0,2-0,3
kin. Viskosität / $10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	5-500	0,02-0,1	0,1-5
Diffusionskoeff. / $10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	10-40	0,07	0,0002-0,002

Bei vielen überkritischen Fluiden kann die Dichte durch Variation des Drucks über weite Bereiche von der eines Gases bis zu Dichten typischer Flüssigkeiten eingestellt werden. Dadurch ist ohne den Wechsel des Lösungsmittels oder die Zugaben von Hilfsstoffen die perfekte Anpassung des Reaktionsmediums an die durchzuführende Reaktion möglich.

Durch die speziellen Löslichkeitseigenschaften von überkritischen Fluiden können unter Umständen bestehende Verfahren optimiert und die anfallenden Mengen an Neben- und Koppelprodukten verringert werden. Neben der Erhöhung von Selektivitäten verspricht man sich von der flüssigkeitsähnlichen, relativ hohen Dichte zusammen mit der gasähnlichen hohen Teilchenmobilität eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten und damit der Raumzeitausbeuten technischer Verfahren.

Somit konnte bis heute durch eine Vielzahl von Anwendungsbeispielen belegt werden, dass die Verwendung überkritischer Fluide zu, unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten, stark verbesserten Verfahren führen kann.

3.3.3 Katalysierte Reaktionen in überkritischen Fluiden

Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften ergeben sich aus reaktionstechnischer Sicht zahlreiche Vorteile aus der Nutzung überkritischer Fluide als Reaktionsmedium. Die dynamische Viskosität überkritischer Fluide ist ähnlich der eines Gases bei gleicher Temperatur. Die Dichte ist allerdings um bis zu zwei Größenordnungen größer als die Dichte eines gewöhnlichen Gases. Die resultierenden sehr kleinen kinematischen Viskositäten sind vorteilhaft für den Stofftransport und ermöglichen so eine verbesserte Durchführung diffusionskontrollierter Reaktionen. Bei heterogen katalysierten Reaktionen zeigen sich aufgrund der niedrigen Viskositäten geringerer Filmdiffusionswiderstände und gleichzeitig eine verstärkte Diffusion in die Poren des Katalysators, wodurch auch hier höhere Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden können. Zudem weisen überkritische Fluide

geringere hydrodynamische Grenzschichten auf, wodurch zusätzlich eine bessere Wärmeabfuhr bei stark exothermen Reaktionen erzielt werden kann.

Reaktionen, die in flüssigen Systemen unter Stofftransportlimitierung verlaufen, können aufgrund der niedrigen Viskositäten mit geringerem Einfluss der Transportwiderstände durchgeführt werden. Aus den flüssigkeitsähnlichen Dichten resultieren gewöhnlich höhere Löslichkeiten der reagierenden Komponenten. Diese Kombination aus geringer Stofftransporthemmung und höheren Löslichkeiten führt letztendlich zu größeren Raumzeitausbeuten (RZA), wodurch die Größe der chemischen Reaktoren und damit das Investitionsvolumen von Produktionsangaben bei gegebener Produktionskapazität verringert werden kann.

Ein weiterer Vorteil der Arbeit mit überkritischen Fluiden ist die Möglichkeit der Eliminierung von Phasengrenzen. Reaktionen von Mehrphasensystemen mit Phasengrenzen zwischen zwei flüssigen Phasen oder einer flüssigen und einer gasförmigen Phase können unter überkritischen Reaktionsbedingungen möglicherweise in einer einzigen homogenen Phase durchgeführt und damit Stoffübergangswiderstände an den Phasengrenzen vermieden werden.

Nachteilig am Einsatz überkritischer Fluide erweisen sich die notwendigen Drücke von bis zu 40 MPa, die größere Anforderungen an die Materialbeständigkeit der eingesetzten Reaktoren nach sich ziehen. Durch die druckfesten Materialien und die erforderlichen höheren Materialstärken resultieren erheblich höhere Investitionssummen für Reaktoren. Zudem sollte das Gefährdungspotential bei Arbeiten unter solch hohen Drücken nicht außer Acht gelassen werden.

Des Weiteren ist zur Kontrolle der durchgeführten Reaktionen eine genaue Kenntnis des Phasenverhaltens der Reaktionsmischung notwendig. Wegen der begrenzten Vorhersagbarkeit des Phasenverhaltens sind kostenintensive Messungen im Vorfeld oft nicht vermeidbar.

3.3.4 Katalysatorlebensdauer in überkritischen Fluiden

Überkritische Fluide zeigen deutlich höhere Löslichkeiten für höhermolekulare organische Substanzen (Oligo- oder Polymere), die die aktiven Zentren auf heterogenen Katalysatoren blockieren (Coking) und damit zur Desaktivierung des Katalysators führen können^[Bai99]. Diese Desaktivierung kann unter Umständen durch den Übergang der Reaktionsbedingungen von der Gasphase zu überkritischen Fluiden vermieden werden. Weiterhin kann die höhere Diffusion in überkritischen Fluiden den Transport von Katalysatorgiften von der Oberfläche des Katalysators in die fluide Phase beschleunigen. In einigen Fällen können desaktivierte

Katalysatoren durch Entfernung der Ablagerungen mittels überkritischer Fluide auch wieder regeneriert werden^[Sub01].

Aufgrund der reaktionstechnischen Vorteile beim Einsatz überkritischer Fluide zur Durchführung heterogen katalysierter Reaktionen entstand die Motivation die untersuchte Selbstmetathese von 1-Buten unter überkritischen Bedingungen, d. h. mit beziehungsweise in überkritischem 1-Buten, durchzuführen (siehe Abschnitt 5.5.5). Ziel dabei war die Desaktivierung durch *In-situ*-Regeneration des Katalysators zu vermeiden oder zumindest deren Geschwindigkeit zu verringern.

3.4 Reaktionssystem und Stand der Technik

In den nachfolgenden Abschnitten werden der gegenwärtige Kenntnisstand zum untersuchten Reaktionssystem dargelegt sowie die Quellen und Einsatzmöglichkeiten der Edukte und Produkte beschrieben.

3.4.1 Reaktionsnetzwerk

Die Hauptreaktion im untersuchten Reaktionsnetzwerk stellt die gewünschte Bildung von Ethen sowie *cis*- und *trans*-3-Hexen aus zwei Äquivalenten 1-Buten dar. Unter gemäßigten Reaktionsbedingungen (Temperaturen unter 80 °C) verlaufen sowohl die Hinreaktion als auch die unvermeidbare Rückreaktion unter Abwesenheit von Nebenreaktionen mit einer Gesamtselektivität (Summe beider Isomere des 3-Hexens) von annähernd 100 %. Jedoch kommt es bei Temperaturen oberhalb von etwa 50 bis 60 °C in einer Parallelreaktion zur Metathese vermehrt zur Isomerisierung des 1-Butens zu den beiden isomeren 2-Butenen. In den anschließenden Folgereaktionen zur Isomerisierung kann das gebildete 2-Buten durch Metathese mit den weiteren vorhandenen Alkenen reagieren. Durch Metathese des 2-Butens mit dem ursprünglichen Edukt 1-Buten bilden sich zunächst Propen und die beiden isomeren 2-Pentene. Letztendlich sind noch Reaktionen des 2-Butens mit den Produkten der primären Metathese möglich. Aus der Reaktion mit Ethen werden zwei Äquivalente Propen erhalten und mit den 3-Hexenen reagiert es zu zwei Äquivalenten 2-Penten.

Durch das komplexe Reaktionsnetzwerk mit zahlreichen Reaktionsprodukten (Ethen, Propen, 1-Buten, *cis*-2-Buten, *trans*-2-Buten, *cis*-2-Penten, *trans*-2-Penten, *cis*-3-Hexen, *trans*-3-Hexen), die alle auf mehreren Reaktionswegen gebildet werden können, gestaltet sich die reaktionstechnische Untersuchung der Metathese als komplex. Das vollständige Reaktionsnetzwerk ist in Abbildung 3-25 dargestellt.

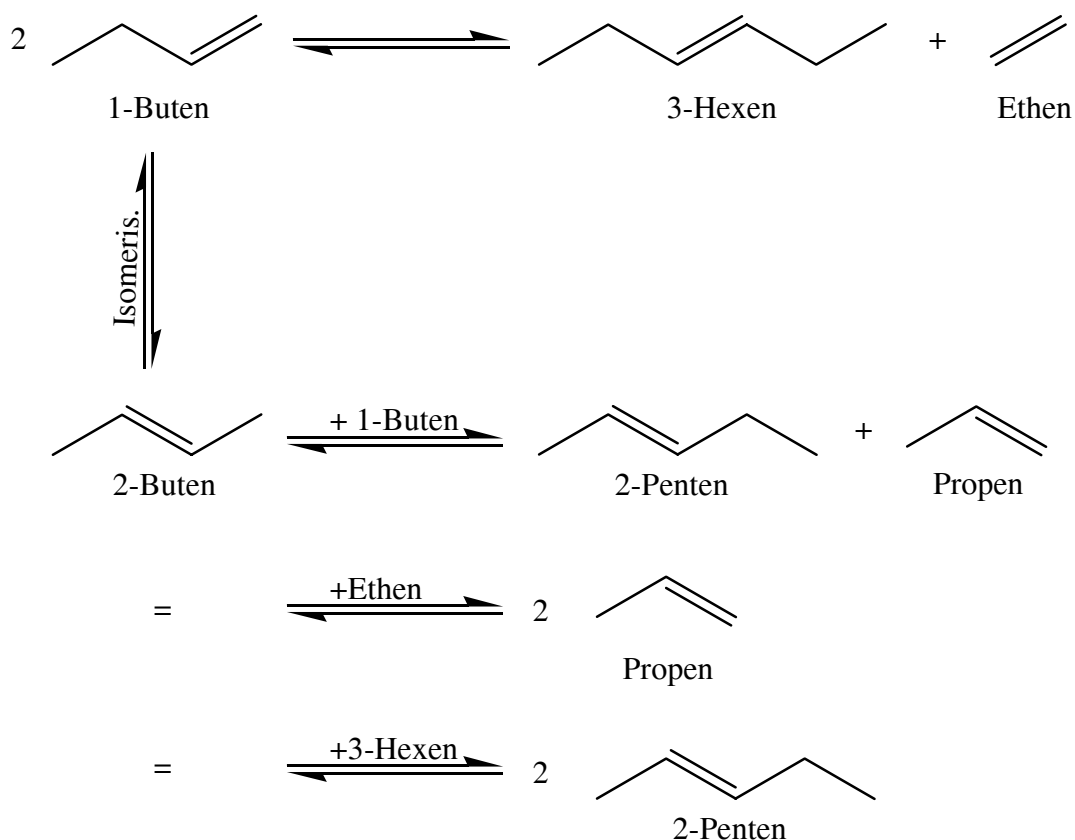


Abbildung 3-25: Reaktionsnetzwerk der Metathese von 1-Buten (Auszug, ohne E/Z-Isomerie).

3.4.2 Reaktionsmechanismus

Unter Übertragung des im Abschnitt 3.1.2.4 beschriebenen allgemeinen Mechanismus der Alkenmetathese von Chauvin und Herrison^[Cha71] auf die Metathese von 1-Buten zu 3-Hexen und Ethen erhält man den Katalysezyklus des untersuchten Reaktionssystems, der in Abbildung 3-26 dargestellt ist.

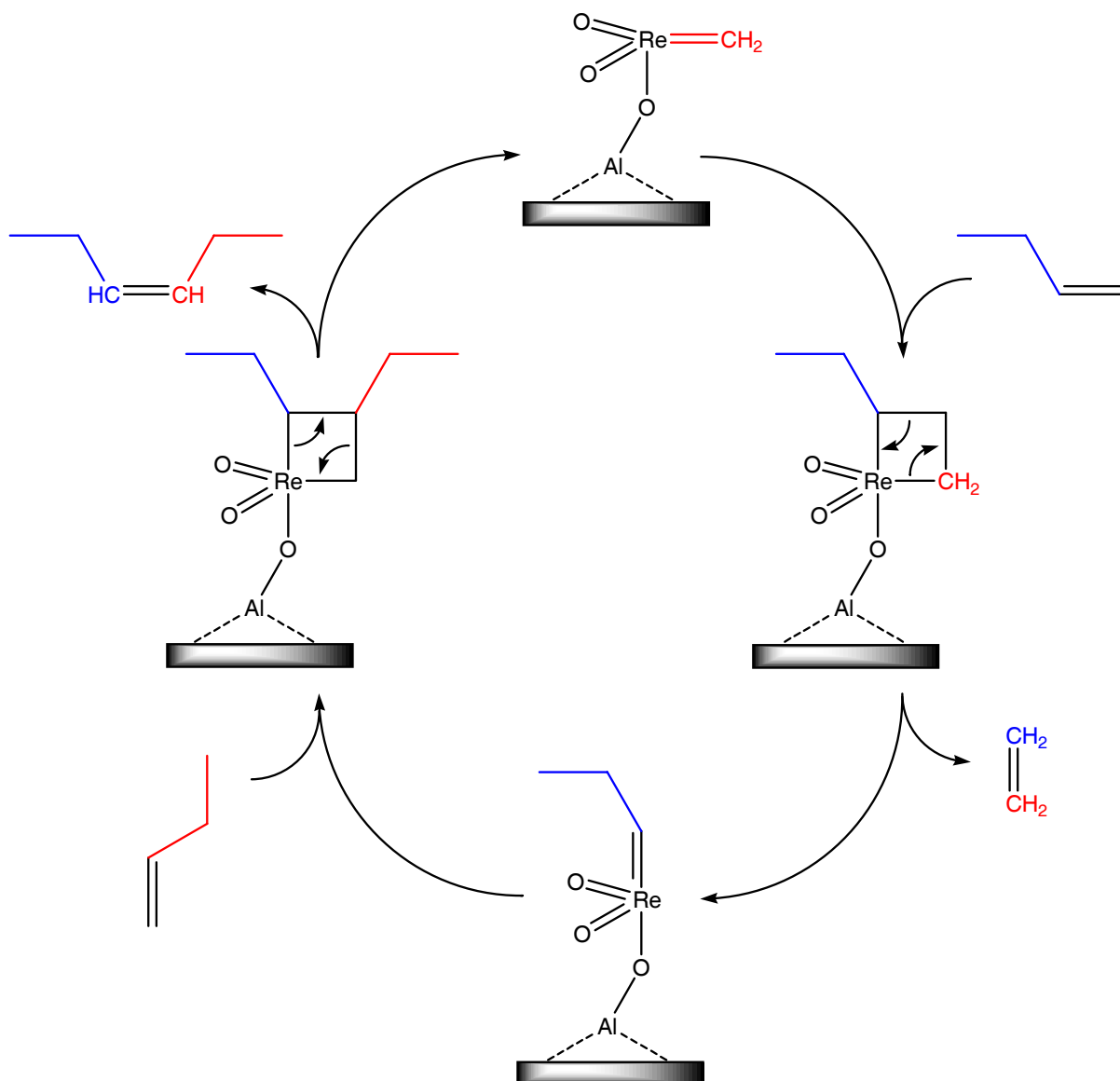


Abbildung 3-26: Reaktionszyklus der untersuchten Metathese.

In dem der Kettenreaktion vorgelagerten Initiierungsschritt (siehe Abschnitt 3.4.3) entsteht aus dem tetraedrisch koordinierten Rheniumprecursor mit dem Alken zunächst das katalytisch aktive Rheniumcarben (im Schema vereinfacht dargestellt als Methylcarben).

Dieses Carben reagiert mit dem vorhandenen 1-Buten in einer [2+2]-Cycloaddition zum 2-Ethyl-Metallacyclobutan. In der anschließenden [2+2]-Cycloreversion kommt es unter Abspaltung von Ethen zur Bildung des Propylcarbens und damit zum formalen Austausch der an das Rhenium gebundenen Alkylidengruppe. Durch die erneute [2+2]-Cycloaddition mit einem weiteren Äquivalent 1-Buten entsteht diesmal das zweifach substituierte Metallacyclobutan (das 2,3-Diethylmetallacyclobutan). Die abschließende weitere [2+2]-Cycloreversion liefert letztendlich das 3-Hexen und wieder das anfänglich eingesetzte Methylcarben. Damit schließt sich der katalytische Zyklus der Butenmetathese. Aufgrund der

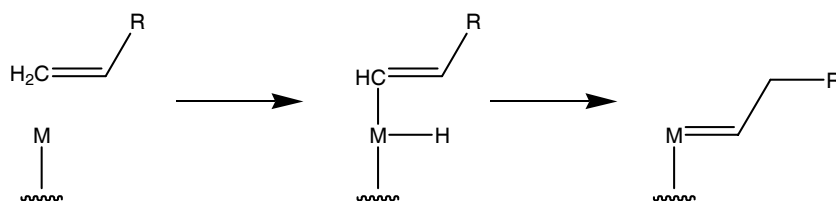
Reversibilität der gesamten Reaktion und der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Bildung diverser Nebenprodukte aus der Isomerisierung treten noch zahlreiche weitere analoge Reaktionszyklen auf, die wegen ihrer prinzipiellen Ähnlichkeit hier allerdings nicht dargestellt werden.

3.4.3 Initiierung der Reaktion

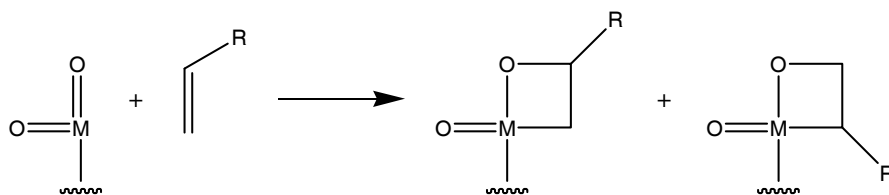
Vor der eigentlichen Metathese erfolgt die Reaktion der im Abschnitt 3.4.4 ausführlich beschriebenen Katalysatorvorstufen zu den eigentlichen katalytisch aktiven Zentren. Im Zuge dieser Initiierung kommt es unter partieller Reduktion der Rheniumspezies auf dem oxidischen Prekursor zur Bildung des aktiven Metallcarben-Komplexes.

Im Gegensatz zu homogen katalysierten Metathesereaktionen ist die Initiierung im Falle heterogener Katalysatoren noch nicht vollständig geklärt. Für den Schritt werden in der Literatur^[McC91] mehrere Möglichkeiten diskutiert:

- Koordinierung des aktiven Metallatoms gefolgt von einem anschließenden 2,1-H-Shift^[Fis76].

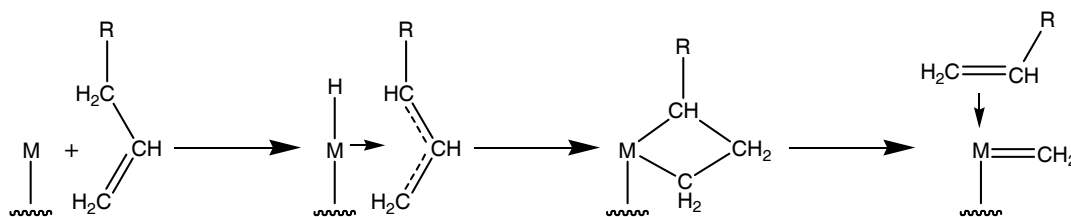


- Spaltung des Eduktalkens an der Doppelbindung^[McC91].
- Hydridübertrag vom Trägermaterial^[Lav76]
Hierbei erfolgt die Initiierung durch Übertrag eines Hydrids zum koordinierten Alken unter Ausbildung einer Metall-Alkyl-Bindung. Das aktive Carben bildet sich anschließend durch die Abstraktion des α -ständigen Wasserstoffs.
- Bildung von Oxametallacyclobutan^[Dan88]
Durch [2+2]-Cycloaddition bilden sich aus den oxidischen Vorstufen zunächst Oxametallacyclobutane, die in der anschließenden Cycloreversion in die Carbene und in Carbonylverbindungen zerfallen.



- Insertion des Metalls in die C-H-Bindung des Alkens mit anschließender β -H-Migration^[Iwa85].
- π -Allyl- und Metallacyclobutan-Bildung^[Eph76, Eph76b, Co074, Ada80, She78]

Ein Übergangsmetallhydrid mit koordinierter π -Allylgruppe kann unter Wanderung des koordinierten Wasserstoffs zum C-2 der π -Allyl-Liganden in ein Metallacyclobutan umgewandelt werden (intramolekular) oder ein freies Hydrid kann dieses C-2 der π -Allyl-Gruppe angreifen und unter Ausbildung eines Metallacyclobutans reagieren.



McCoy et. al. diskutierten diese Mechanismen anhand experimenteller Ergebnisse am $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysator^[McC91]. Die Initiierungsreaktionen müssten sich bei der Metathese unsymmetrisch substituierter Alkene, wie dem von ihnen verwendeten 2-Penten, teilweise durch die anfänglich gebildeten Produkte unterscheiden. Bei instationären Experimenten mit Pulsen von 2-Penten werden keine verzweigten Alkene oder Carbonylverbindungen in den initialen Produkten gefunden, wodurch der erstgenannte Mechanismus und die Initiierung über Oxometallacyclobutane ausgeschlossen werden können. In weiterführenden Experimenten mit isotoopenmarkiertem Ethen (sowohl mit monodeutertem Ethen C_2DH_3 als auch mit $^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$) konnten sie zeigen, dass Ethen aufgrund des fehlenden allylischen Wasserstoffs nicht in der Lage ist die Metathese zu initiieren. Bei vorheriger Konditionierung des Katalysators mit 2-Penten (oder jedem beliebigen anderen Alken mit allylischem Wasserstoff) erfolgt jedoch Metathese zum zweifach isotoopenmarkierten bzw. unmarkierten Ethen. Ethen selbst kann demnach die heterogen katalysierte Alkenmetathese also nicht initiieren, wohl aber in Gegenwart anderer Initiatoren der Metathese unterzogen werden.

Von den postulierten Mechanismen der Initiierung unter Bildung des katalytisch aktiven Metallcarbens konnte lediglich der letztgenannte π -Allyl-Mechanismus die experimentellen Ergebnisse zufrieden stellend erklären. Weitere Beweise für diesen Mechanismus wurden von Farona et. al.^[Far80] am System $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ sowie von Grubbs et. al.^[Gru80] am System $\text{MoO}_3/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ gefunden.

3.4.4 Katalysatoraufbau

Die Katalysatoren für die Alkenmetathese auf Basis von Rheniumoxid (Re_2O_7) auf γ -Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) sind präparativ leicht zugänglich. Die Präparation erfolgt durch Imprägnierung von γ -Aluminiumoxiden mit hohen spezifischen Oberflächen (180 bis 200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) mit wässrigen Lösungen von Rheniumsalzen, vorwiegend perrheniger Säure (HReO_4) oder Ammoniumperrhenat (NH_4ReO_4). Nach der Trocknung schließt sich im nächsten Schritt die Kalzinierung des Katalysators unter Luft an. Unter Zersetzung der eingesetzten Rheniumsalze erhält man den Katalysator der formalen Zusammensetzung $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Das Vorliegen von Dirheniumheptoxid (Re_2O_7) kann durch temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) des Katalysators anhand des stöchiometrischen Sauerstoffgehalts bestätigt werden^[Arn85]. Die Stabilität des Katalysators bei Temperaturen weit oberhalb der Siedetemperatur^[Hol95] von reinem Dirheniumheptoxid (360 °C, verglichen mit 550 °C bei der Kalzinierung) weist allerdings auf eine chemische Bindung oder zumindest starke Wechselwirkung zwischen dem Aktivmaterial und dem Katalysatorträger hin.

Die Struktur der Katalysatorvorstufe nach der Kalzinierung konnte mittels spektroskopischer Methoden (FTIR und Raman) aufgeklärt werden. Die Rheniumspezies sind über die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des γ -Aluminiumoxids mit dem Träger verknüpft^[Mol99]. Mit steigendem Rheniumgehalt geht eine deutliche Verringerung der Infrarotbanden dieser Hydroxylgruppen einher^[Ols76, Ols76b], was auf deren Verbrauch hinweist. Aus Raman-Studien kann auf das Vorliegen tetraedrischer ReO_4 -Spezies geschlossen werden, die über Al-O-Re Brücken an das Aluminiumoxid gebunden sind. Die C_{3v} -Symmetrie der Spezies beweist das Vorhandensein dreier äquivalenter $\text{Re}=\text{O}$ Bindungen. Vergleichbare Banden in den Raman-Spektren des Katalysators und Perrhenationen (ReO_4^- -Ionen) in wässrigen Lösungen belegen die Vermutungen^[Vuu92, Ker79].

Das reine γ -Aluminiumoxid weist (aufgrund von Strukturdefekten und gebundenen Protonen in deren Nachbarschaft) und fünf Arten unterschiedlicher Hydroxylgruppen an der Oberfläche auf, zwei basische Arten, eine mit neutralem und zwei mit eher saurem Charakter^[Per65]. Bei der

Imprägnierung reagieren die Perrhenationen sequentiell mit den fünf Typen von Hydroxylgruppen. Bei geringen Rheniumgehalten erfolgt zunächst die Bindung an die basischen Hydroxylgruppen, bei weiterer Zugabe der Rheniumlösung an die neutralen und zuletzt an die sauren Gruppen. Bei den letztgenannten sorgt die Lewis-Acidität des Aluminiumoxids für vergleichsweise elektronenarme ReO_4 -Gruppen. Deren verringerte Elektronendichte ist für eine Koordination der elektronenreichen Doppelbindung der Alkene förderlich, weshalb diesen Gruppen die katalytische Aktivität zugeschrieben wird^[Sib94, Xux86]. Eine schematische Darstellung der Oberfläche des Precursors ist in Abbildung 3-27 zu sehen.

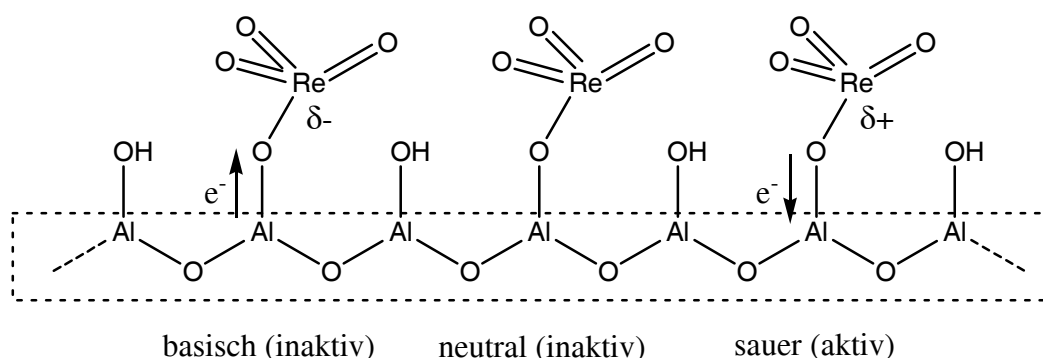


Abbildung 3-27: Schematische Darstellung der Oberfläche des Precursors.

Daher ist auch die vergleichsweise höhere Aktivität von Rheniumoxidkatalysatoren auf Alumosilicaten als Trägermaterial zu erklären. Auf der Oberfläche von Alumosilicaten existieren lediglich zwei Arten unterschiedlicher Hydroxylgruppen, eine die an die Siliziumatome gebunden ist, ähnlich der im Siliziumoxid, und die verbrückenden Hydroxylgruppen zwischen Aluminium und Silizium^[Sem76]. Durch die bevorzugte Reaktion der Perrhenat-Ionen mit den Brönsted-sauren verbrückenden Hydroxylgruppen entstehen dort schon bei geringeren Rheniumbeladungen positivierte Rheniumspezies, die für die katalytische Aktivität verantwortlich zeichnen. Bei höheren Rheniumgehalten reagieren auch die an Silizium gebundenen Hydroxylgruppen unter Ausbildung inaktiver Si-O-ReO_3 Spezies oder Rheniumclustern. Im Vergleich dazu ist für Rheniumoxid auf reinem Siliziumdioxid keine Aktivität hinsichtlich der Alkenmetathese zu verzeichnen.

In der Literatur herrscht bis heute Uneinigkeit über das Vorliegen dimerer Spezies bei höheren Rheniumgehalten^[Mol99]. In zahlreichen Publikationen wird die Ausbildung von Re-O-Re Brücken zwischen benachbarten Rheniumspezies postuliert (siehe Abbildung 3-28)^[Nak82, Wei86, Ell86, Hua91]. Die zweite Gruppe von Autoren beschreibt hingegen die alleinige

Existenz isolierter ReO_4 -Gruppen unabhängig von der Rheniumbeladung, aufgrund der Abwesenheit von Raman-Banden polymerer Rheniumspezies^[Vuu92, Ker79].

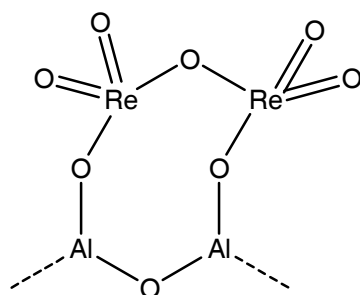


Abbildung 3-28: Postulierte dimere Rheniumspezies.

Aufgrund der annähernd linearen Anhängigkeit der Rheniumkonzentration in der äußeren Katalysatorschicht (aus XPS-Messungen) zu der Rheniumkonzentration im Katalysator (durch Bestimmung des Rheniumgehalts nach Aufschluss) scheint die Rheniumspezies eine Monolage auf der Oberfläche des Trägermaterials auszubilden. Die Beschränkung auf eine Monolage limitiert auch den maximalen Rheniumgehalt der präparierten Katalysatoren, der abhängig von der Art des eingesetzten γ -Aluminiumoxids ist^[Har88, Ell83] und zwischen 14 und 18 % (g g^{-1}) liegt. Unter Einbeziehung der spezifischen Oberfläche resultiert daraus ein Platzbedarf von 0.35 nm^2 pro Rheniumatom, respektive ein maximaler Bedeckungsgrad^[Mou88] von etwa drei Rheniumatomen pro nm^2 (10^{-18} m^2), der deutlich geringer ausfällt als die theoretisch mögliche Konzentration von etwa 8 Atomen pro nm^2 . Damit unterscheidet sich die maximale Oberflächenkonzentration von Rhenium auf γ -Aluminiumoxid deutlich von der anderer gängiger Trägermaterialien (siehe Tabelle 3-8).

Tabelle 3-8: Oberflächenkonzentration von Rhenium auf verschiedenen Trägern^[Mou88, Ols76b, Arn85b].

Trägermaterial	Oberflächenkonzentration
γ -Aluminiumoxid	3,0 Atome nm^{-2}
Siliziumdioxid	1,5 Atome nm^{-2}
Kohlenstoff	etwa 0,1 Atome nm^{-2}

3.4.5 Katalysatoraktivität

Katalysatoren auf Basis von Rhenium oder Rheniumoxid können für eine Vielzahl weiterer Reaktionen eingesetzt werden, wie beispielsweise für die Selektivhydrierung und die

Hydrodesulfurisierung^[Mou88]. In den meisten Fällen zeigen sie hohe Aktivitäten bei gleichzeitig hohen Selektivitäten zu den gewünschten Produkten bereits unter milden Reaktionsbedingungen.

Auch bei der Alkenmetathese stellen Katalysatoren auf Basis von Rheniumoxid außergewöhnliche Katalysatorsysteme dar. Ihre Aktivität ist deutlich höher als die von Katalysatoren auf Basis anderer verwendbarer Übergangsmetalle. In Abbildung 3-29 ist die Ausbeute an den Produkten der Metathese von 1-Buten an verschiedenen Aktivmetallen auf γ -Aluminiumoxid dargestellt. Die Aktivität der Katalysatoren nimmt in der Reihenfolge Rhenium > Molybdän > Wolfram ab. Die Temperaturabhängigkeit der Ausbeute durchläuft ein Maximum, das für Rhenium bei einer Temperatur von etwa 340 K (entsprechend 67 °C) liegt. Das Ausbeutemaximum verschiebt sich in der Reihenfolge Rhenium < Wolfram < Molybdän zu höheren Temperaturen^[Eng82].

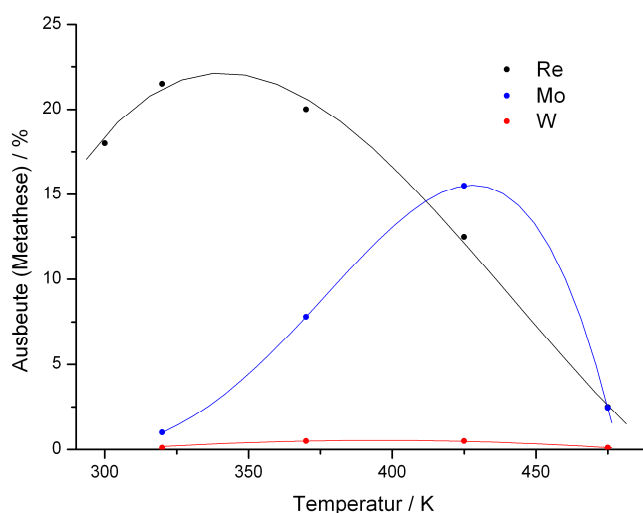


Abbildung 3-29: Abhängigkeit der Ausbeuten bei der Metathese von 1-Buten vom Metall^[Eng82].

Parallel zur Metathese katalysiert der $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysator auch die unerwünschte Isomerisierung des 1-Butens zu den beiden Isomeren des 2-Butens (siehe Abschnitt 3.4.1). Im Gegensatz zur Metathese wächst die Aktivität bezüglich der Isomerisierung im untersuchten Temperaturbereich kontinuierlich an. In Abbildung 3-30 sind die Ausbeuten der Produkte aus Metathese und Isomerisierung vergleichend gegenübergestellt.

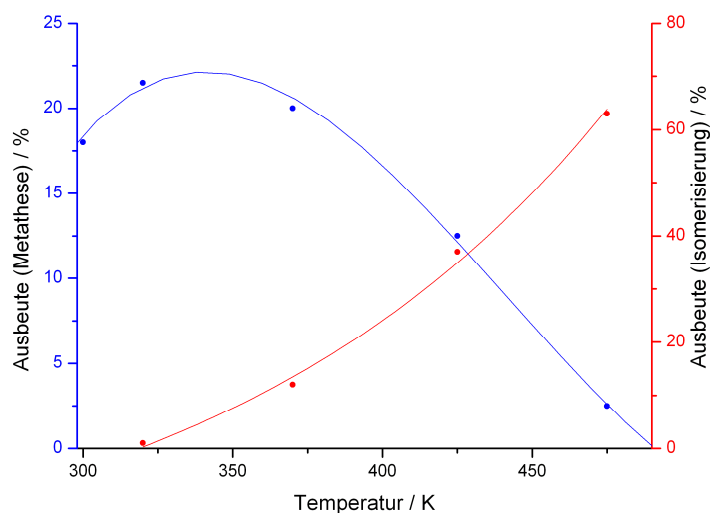


Abbildung 3-30: Isomerisierung als Konkurrenzreaktion zur Metathese von 1-Buten^[Eng82].

Kapteijn et. al.^[Kap77] stellten bei der Metathese von Propen erstmals eine zunächst außergewöhnliche Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators vom Rheniumgehalt fest. Bei geringen Gehalten des Übergangsmetalls ist auch die Aktivität hinsichtlich der Alkenmetathese sehr gering. Bei höheren Beladungen ab etwa 6 % (g g^{-1}) steigt die Aktivität allerdings exponentiell mit dem Rheniumgehalt an (siehe Abbildung 3-31) und erreicht ihr Maximum bei etwa 18 % (g g^{-1}). Die Aktivität scheint daher nur durch die maximal erreichbare Rheniumbeladung auf dem Katalysator limitiert zu sein (siehe Abschnitt 3.4.4)^[Mol99].

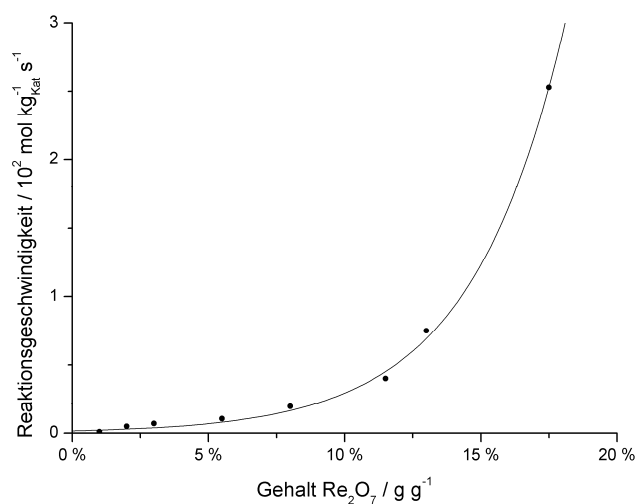


Abbildung 3-31: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Rheniumgehalt^[Kap77].

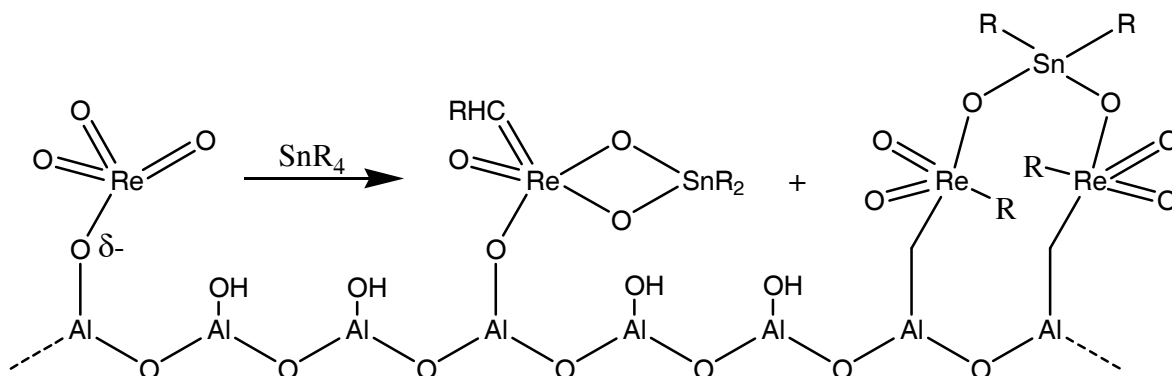
Der ungewöhnliche Zusammenhang zwischen Rheniumgehalt und katalytischer Aktivität kann über die sequentielle Reaktion des Rheniumpererrhenats mit den unterschiedlichen Arten von Hydroxylgruppen des Trägermaterials erklärt werden (siehe Abschnitt 3.4.5). Erst die als letztes reagierenden aciden Hydroxylgruppen tragen zur Aktivität des Katalysators bei, wodurch ein steiler Aktivitätsanstieg nach vorheriger Sättigung der übrigen Hydroxylgruppen resultiert^[Kap77, Xux86].

Aus dem Modell resultiert auch die Annahme, dass die Anzahl der katalytisch aktiven Zentren viel geringer ist als die Anzahl der Rheniumatome auf der Oberfläche. Der Anteil aktiver Rheniumspezies beträgt wahrscheinlich weniger als 1 % (mol mol^{-1})^[Mou88]. Aus Experimenten zur Vergiftung des Katalysators mit Stickstoffmonoxid (NO) folgerten Olsthoorn und Boelhouwer^[Ols76b] eine Obergrenze des Anteils von nur 0,3 % (mol mol^{-1}). Aus den Produkten der Initiierungsreaktion bei Pulsversuchen mit Ethen in Helium bestimmten Kapteijn et. al.^[Kap80] den Anteil der aktiven Zentren an den Rheniumatomen zu lediglich 0,02 % (mol mol^{-1}).

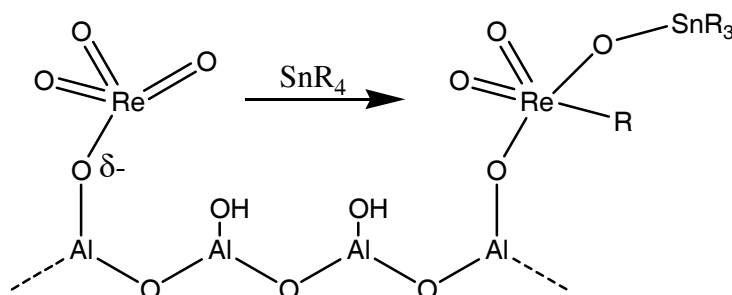
Die Aktivität der Metathesekatalysatoren auf Basis von Rheniumoxid ist zudem abhängig von der Art des beladenen Trägermaterials. Auf Alumosilicaten ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) mit etwa 25 % (g g^{-1}) Aluminium lassen sich bereits bei geringeren Rheniumbeladungen vergleichsweise hohe Aktivitäten erzielen^[Mol85, And86, And91]. Im Gegensatz zu reinen Aluminiumoxidträgern nimmt die Aktivität hierbei allerdings mit steigendem Rheniumgehalt ab (zum Aufbau im Abschnitt 3.4.4)^[Sib91b]. Im Gegensatz dazu ist auf reinem Siliziumdioxid keine Aktivität hinsichtlich der Metathese von Alkenen zu verzeichnen. Neben den Alumosilicaten können auch auf weiteren gemischten Oxiden wie Aluminium-Bor-Oxiden ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$)^[Boe86, She92] oder durch den Einsatz von phosphatiertem Aluminiumoxids^[Sib91] höhere Aktivitäten erzielt werden. Zusätzlich zu solchen gemischten Oxiden kann auch die Beimischung eines weiteren Metalloxyds wie Vanadiumpentoxid (V_2O_5), Molybdäntrioxid (MoO_3) oder Wolframtrioxid (WO_3)^[Nak77, Imh85] zu einer Aktivitätssteigerung beitragen.

Durch Zugabe von Promotoren ist bei allen besprochenen Katalysatoren eine weitere Steigerung der Aktivität bis um den Faktor 10 möglich^[Mol99]. Als Promotoren kommen hierbei metallorganische Substanzen, hauptsächlich Zinnorganyle (R_4Sn , R: CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9), zum Einsatz. Des Weiteren kann durch die Promotoren der Anwendungsbereich der Katalysatoren vergrößert werden. So können beispielsweise mit dem $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator durch Zusatz von Tetramethylzinn neben einfachen auch funktionalisierte Alkene der Metathese unterzogen werden^[Ver77]. Die Wirkung der Promotoren ist noch nicht vollständig verstanden, liegt aber wahrscheinlich in der Ausbildung neuer aktiver Zentren

begründet. Bei Rheniumkatalysatoren auf reinem Aluminiumoxid werden über Re-O-Sn Brücken verbundene Spezies postuliert^[Buf95, Buf97]:



Bei Rheniumkatalysatoren auf Alumosilicaten wird dagegen die Bildung von Organorhenium Spezies über einfache Alkylierung des Rheniums vermutet^[Spr91].



Da Metathesekatalysatoren auf Basis von Rheniumoxid in der Regel bereits unter sehr milden Bedingungen aktiv sind, werden Nebenreaktionen wie die Isomerisierung der Edukte und Produkte oder die Bildung von Polymeren weitestgehend vermieden. Demzufolge sind die Selektivitäten hinsichtlich der umalkylierten Metatheseprodukte sehr hoch, sie liegen größtenteils in der Nähe von 100 % (mol mol⁻¹)^[Mol99].

3.4.6 Desaktivierung

Die Ursachen der Desaktivierung des untersuchten Katalysators bei der Alkenmetathese sind noch nicht in allen Details geklärt. Als mögliche Prozesse der Desaktivierung des Rheniumoxiddkatalysators werden unterschiedliche parallele Prozesse diskutiert^[Spr91, Mou88], hauptsächlich die Vergiftung des Katalysators durch Verunreinigungen, die Reduktion des Rheniums, die Adsorption von Nebenprodukten oder der Abbruch der Kettenreaktion durch reduktive Eliminierung.

- Vergiftung aktiver Zentren

Eine Vergiftung der katalytisch aktiven Zentren durch Substanzen, die als Verunreinigungen im Edukt vorkommen können (Poisoning). Als Katalysatorgifte kommen beispielsweise polare Substanzen und organische Basen in Frage. Weiterhin führen Diene, insbesondere kumulierte Diene, zu einer stark beschleunigten Desaktivierung.

- Reduktion des Rheniums^[Spr91]

Eine weitere Ursache der Desaktivierung ist die Reduktion des Rheniums unter den, für die Metathesereaktion, optimalen Oxidationsgrad. Bei höherer Temperatur tritt selbst unter inerter Atmosphäre eine partielle Reduktion des Rheniumoxids unter Sauerstoffverlust ein. Da das Reaktionssystem selbst reduzierende Eigenschaften aufweist, kann eine weitere Reduktion nicht ausgeschlossen werden^[Mou88].

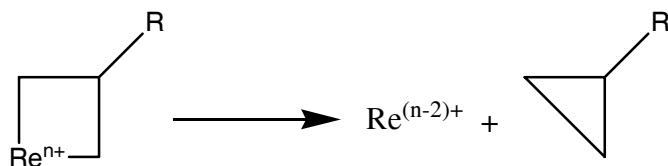
- Adsorption polymerer Nebenprodukte

Weiterhin kommt die Blockierung der katalytisch aktiven Zentren oder der Katalysatorporen durch Adsorption polymerer Nebenprodukte auf der Oberfläche des Katalysators (Coking) als desaktivierende Reaktion in Betracht. Durch die Ablagerung coke- oder kohlenstoffähnlicher Substanzen ließe sich auch die bräunliche Farbe der bereits desaktivierten Katalysatoren erklären.

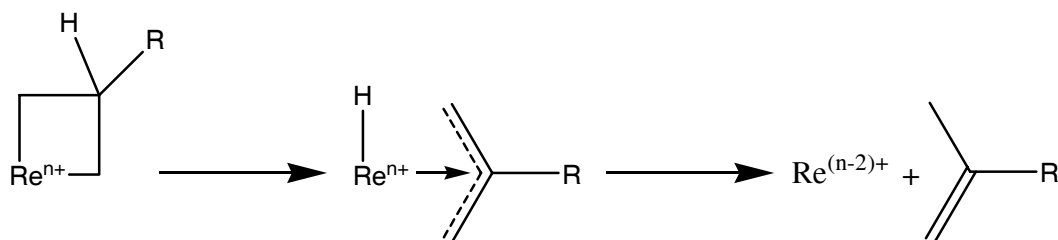
- Reduktive Eliminierung^[Spr91]

Eine reduktive Eliminierung der intermediären Metallacyclobutane führt zum Abbruch der Kettenreaktion und damit ebenfalls zur Desaktivierung des Katalysators. Dabei sind zwei mögliche Varianten denkbar:

reduktive Eliminierung unter Ausbildung eines Cyclopropanderivats



oder durch β -Eliminierung



- Reaktion zweier Metallcarbene

Die Reaktion zweier Metallcarbene führt ebenfalls unweigerlich zum Verlust aktiver Zentren und damit ebenfalls zum Abbruch der Kettenreaktion.

- Umkehrung des Initiierung

Eine weitere Abbruchreaktion stellt die Umkehrung des Initiierungsschritts dar, die beispielsweise durch inter- oder intramolekulare Abstrahlung eines β -Protons gefolgt von einer Addition eines Protons in α -Stellung erfolgen kann (bezüglich der Initiierung siehe Abschnitt 3.4.3)^[Sch88].

Die Desaktivierung des $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei der Metathese von Propen wurde von Spronk et al.^[Spr91] eingehend untersucht. Der Katalysator weist unter einer statischen Propenatmosphäre den gleichen Aktivitätsverlust auf, wie nach gleicher Zeit unter kontinuierlichen Reaktionsbedingungen, wohingegen unter Stickstoff kein Verlust der Aktivität auftritt. Daher schrieben sie der Desaktivierung durch Vergiftung der aktiven Zentren in ihrem Fall nur eine geringe Bedeutung zu. Bei der temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) ist sowohl der Sauerstoffverbrauch als auch die Menge gebildeten Kohlendioxids für vollständig aktive Katalysatoren (nach nur kurzem Kontakt mit dem Reaktionsmedium) und für nahezu vollständig desaktivierte Katalysatoren (nach längeren Versuchen) gleich. Zudem zeigen die beiden unterschiedlich stark desaktivierten Katalysatoren annähernd gleiche TPO-Diagramme. Durch die identische Menge erzeugten Kohlendioxids scheint eine Desaktivierung aufgrund von Ablagerungen polymerer Nebenprodukte eher nicht zutreffend, ist jedoch bei den milden Reaktionsbedingungen auch nicht zu erwarten. Aufgrund der zusätzlichen Erkenntnis des annähernd gleichen Sauerstoffbedarfs ist auch eine Desaktivierung durch Überreduktion der Rheniumspezies unwahrscheinlich. Allerdings kann diese Ursache aufgrund der Eigenschaft der TPO als Bulkmethode und der geringen Anzahl aktiver Zentren nicht ausgeschlossen werden. Durch die relativ große Entfernung der Metallcarbene voneinander und deren feste Bindung auf dem

heterogenen Katalysator (siehe Abschnitt 3.4.4) ist der Abbruch durch Reaktion zweier Zentren ebenfalls nicht zu erwarten^[Spr91]. Da die Desaktivierung unter inerte Gasatmosphäre nicht stattfindet, kann sowohl diese bimolekulare Reaktion als auch die Terminierung durch Umkehr des Initiierungsschritts wahrscheinlich ausgeschlossen werden.

Als letzte und damit wahrscheinliche Ursache der Desaktivierung bleibt nur noch die reduktive Eliminierung der intermediären Metallacyclobutans zu Cyclopropanderivaten respektive die β -Eliminierung unter Alkenbildung.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass die Desaktivierung der Alkenmetathese nach gegenwärtigem Kenntnisstand nicht vollständig verhindert werden kann. Zwar lassen sich einzelne Ursachen des Prozesses vermeiden, wie beispielsweise die Vergiftung durch Einsatz von Ausgangsverbindungen hoher Reinheit oder einer vorherigen Adsorption der Verunreinigungen, jedoch resultiert der größere Teil des Aktivitätsverlusts aus dem Reaktionssystem. Solche intrinsischen Ursachen der Desaktivierung sind bei einem gegebenen Reaktionssystem unvermeidbar.

Die Desaktivierung der Rheniumoxiddkatalysatoren ist allerdings reversibel. Unpromotierte Katalysatoren können durch oxidative Behandlung erfolgreich ohne Aktivitätsverlust regeneriert werden. Mit Tetraalkylzinn promotierte Katalysatoren zeigen zwar höhere Aktivität als unpromotierte Katalysatoren, deaktivieren aber auch schneller. Sie können zwar ebenfalls bei erhöhten Temperaturen im Sauerstoffstrom regeneriert werden, allerdings ist dies mit einem ständigen Aktivitätsverlust durch die unvermeidliche Akkumulation von Zinn oder Zinnoxid auf der Oberfläche des Katalysators verbunden.

3.4.7 Darstellung der Butene

Ältere Herstellungsverfahren zur gezielten Darstellung von Butenen, beispielsweise aus Butanol oder Ethin, sowie die Metathese von Propen zu 2-Buten (und Ethen) im Phillips-Triolefin-Prozess wurden aus wirtschaftlichen Gründen eingestellt.

Die überwiegende Menge des heute produzierten Butens fällt in den Raffinerien bei der Gewinnung von Treibstoffen für Kraftfahrzeuge und bei den verschiedenen Crackverfahren als unvermeidbares Nebenprodukt bei der nachfolgenden Aufarbeitung als Bestandteil der C₄-Fraktion an. Die Menge und Zusammensetzung des C₄-Schnitts ist stark abhängig vom Crackverfahren, dem Einsatzprodukt, das dem Cracker zugeführt wird und den Betriebsbedingungen des Crackens.

Tabelle 3-9: Typische Zusammensetzung des C₄-Schnitts bei unterschiedlichen Crackverfahren und Betriebsbedingungen (in g g⁻¹)^[Wei99].

Crackverfahren	Steamcracken	Steamcracken	Catcracken (FCC)
<i>Einsatz</i>	<i>Naphtha</i>	<i>Naphtha</i>	<i>Gasöl</i>
<i>Betrieb</i>	<i>Low Severity</i>	<i>High Severity</i>	-
1,3-Butadien	26 %	47 %	0,5 %
<i>iso</i> -Buten	32 %	22 %	15 %
1-Buten	20 %	14 %	12 %
<i>cis</i> -2-Buten	7 %	6 %	12 %
<i>trans</i> -2-Buten	7 %	5 %	11 %
<i>n</i> -Butan	4 %	3 %	13 %
<i>iso</i> -Butan	2 %	1 %	37 %
Nebenprodukte	2 %	2 %	-

Beim thermischen Steamcracken ist der Anteil an Butenen höher als beim katalytischen Cracken an Zeolith-Katalysatoren in der Wirbelschicht. Mit steigendem Siedebereich des Feeds für das Steamcracken durchläuft die Ausbeute des C₄-Schnitts ein Maximum bei Naphtha. Sowohl beim Einsatz von Ethan als auch bei Gasöl ist die Ausbeute an Buten deutlich geringer. Mit steigender Crackschärfe verringert sich sowohl die Menge des gesamten C₄-Schnitts als auch der Anteil der Butene im C₄-Schnitt (als Konsequenz der höheren angestrebten Ausbeute an Ethen). Der Zusammenhang zwischen Crackverfahren bzw. -schärfe und der Ausbeute an Butenen ist anhand der typischen Zusammensetzung verschiedener Crackgase in Tabelle 3-9 dargestellt.

Im Hinblick auf große Ausbeute an Butenen ist demnach die Dampfspaltung von Naphtha bei geringer Crackschärfe (Low Severity) das ergiebigste Verfahren. Zur Steigerung der Ausbeute an Ethen wird das Cracken allerdings heute gewöhnlich mit hoher Crackschärfe (High Severity) durchgeführt. Der C₄-Schnitt nimmt dabei einen Anteil von etwa 9 % (g g⁻¹) ein.

Nach dem Austritt der Crackgase aus dem Reaktor können die Butene als Bestandteil des C₄ Schnitts nach einer vielstufigen Aufarbeitung isoliert werden (siehe Abbildung 3-32). Zunächst werden den Crackgasen durch Komprimierung und Kühlung das Wasser sowie die Sauergerase Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff entzogen. In den anschließenden zahlreichen Tieftemperaturrektifikationen werden die Gase entsprechend der Siedepunktsbereiche in die einzelnen Fraktionen unterteilt. Zunächst erfolgt in der so genannten Ethan-Kolonne die Abtrennung der niedrigsiedenden Komponenten Wasserstoff,

Methan, Ethan, Ethen und Ethin. Aus dem verbleibenden Sumpfprodukt können in der anschließenden Propan-Kolonne durch Rektifikation der C_3 -Schnitt bestehend aus Propan und Propen isoliert werden. In der nachfolgenden Butan-Kolonne wird dann der C_4 -Schnitt von den höhersiedenden Komponenten (C_5 , Aromaten) abgetrennt.

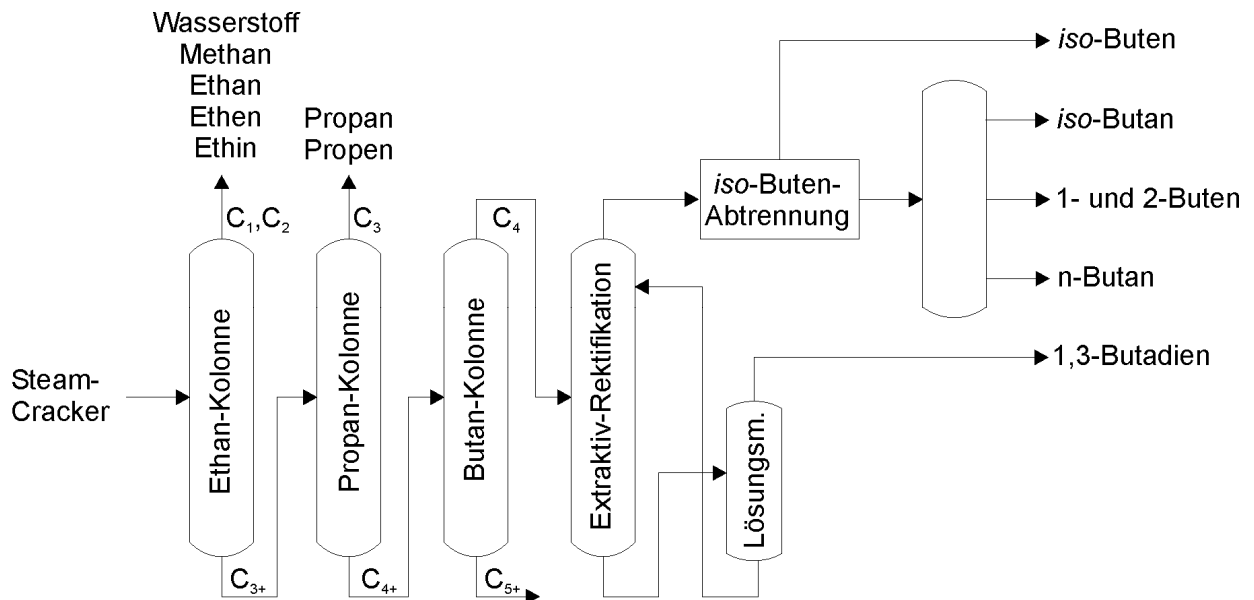


Abbildung 3-32: Trennschema zur Isolierung der Butene nach der Dampfspaltung.

Die weitere Separation des C_4 -Schnitts kann wegen der ähnlichen Siedepunkte der Bestandteile und deren Neigung zur Bildung von Azeotropen nicht mehr rein destillativ erfolgen. Heute wird die Abtrennung des 1,3-Butadiens durch Extraktivrektifikation mit selektiven organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid (DMF) oder N-Methylpyrrolidon (NMP) durchgeführt. Das Butadien verbleibt zusammen mit dem Lösungsmittel im Sumpf der Kolonne und muss durch eine weitere Rektifikation von diesem separiert werden. Das Lösungsmittel kann anschließend wieder der Extraktivrektifikation zugeführt werden. In dem Destillat verbliebenes Butadien wird zur vollständigen Entfernung in einem anschließenden Schritt (nicht in der Abbildung dargestellt) selektiv zu Buten hydriert.

Der verbleibende Rest des C_4 -Schnitts wird als Raffinat I bezeichnet und enthält hauptsächlich nur noch die Butene, iso-Buten, und Butan (siehe Tabelle 3-10).

Tabelle 3-10: Typische Zusammensetzung von Raffinat I^[Wei99].

Bestandteil	Volumenanteil / L L ⁻¹
iso-Buten	44 - 49 %
1-Buten	24 - 28 %
2-Buten	19 - 21 %
n-Butan	6 - 8 %
iso-Butan	2 - 3 %

Die sich im nächsten Schritt anschließende Entfernung des *iso*-Butens aus dem Raffinat I erfolgt aufgrund der höheren Reaktivität gewöhnlich durch chemische Trennverfahren, entweder reversibel durch Hydratisierung zum *tert*-Butanol, durch Addition von Methanol zum Methyl-*tert*-butylether (MTBE) oder irreversibel durch Oligo- oder Polymerisierung zum Di-, Tri- oder Polyisobuten. In der Regel wird auf eine Rückspaltung des MTBE zum *iso*-Buten wegen dessen verstärkten Einsatzes als Kraftstoffadditiv verzichtet.

Nach der Abtrennung von *iso*-Buten wird der verbleibende Rückstand der Fraktion als Raffinat II bezeichnet und enthält neben den Butenen nur noch *n*-Butan und *iso*-Butan (siehe Tabelle 3-11).

Tabelle 3-11: Typische Zusammensetzung von Raffinat II^[Wei99].

Bestandteil	Volumenanteil / L L ⁻¹
1-Buten	49 - 64 %
2-Buten	39 - 48 %
n-Butan	12 - 18 %
iso-Butan	4 - 7 %

Zur weiteren Auftrennung des Raffinat II werden die Butene durch erneute Extraktivrektifikation von den Butanen isoliert. Häufig erübrigt sich allerdings die Auftrennung, da die Butane sich in den Folgereaktionen zur Verarbeitung der Butene inert verhalten. Die verbleibenden Butene können dann wieder durch gewöhnliche Rektifikation in 1-Buten und die beiden isomeren 2-Butene getrennt werden.

Weiterhin werden kleinere Mengen 1-Buten als Coprodukt bei der Oligomerisierung von Ethen zu α -Olefinen gebildet. Wegen der vorhersehbaren verstärkten Nutzung der Butene zur Produktion von Kraftstoffzusätzen für die Erhöhung der Oktanzahl (ROZ), wurden weitere

Herstellungsverfahren für Butene entwickelt. Beim Alphabutol-Prozess (IFP) wird Ethen an homogenen Titan-Katalysatoren selektiv zu 1-Buten dimerisiert. In analogen Verfahren (Phillips-Petroleum) ist auch die Dimerisierung zu 2-Buten möglich.

3.4.8 Anwendungen von 1-Buten

Mehr als die Hälfte des produzierten 1-Butens wird derzeit zu klopfesten Kraftstoffzusätzen zur Erhöhung der Oktanzahl (ROZ) weiterverarbeitet (Polymerisat- oder Alkylat-Benzin). 1-Buten dient dabei entweder direkt zur Alkylierung von Aromaten oder wird durch Skelett-Isomerisierung in Isobuten überführt. Das Isobuten wird anschließend mit Methanol zu MTBE umgesetzt oder anderweitig weiterverarbeitet, beispielsweise dimerisiert und zum *iso*-Pentan (2,2,4-Trimethylpentan) hydriert.

Weiterhin werden bedeutende Anteile der Butene in der Kunststoffindustrie zu Polymeren verarbeitet. 1-Buten kann dabei direkt zu isotaktischem Polybuten oder zusammen mit Ethen zu Ethylen-1-Buten-Copolymerisaten umgesetzt werden.

Weitere Folgereaktionen des 1-Butens zu technisch bedeutenden Zwischenprodukten sind die Hydratisierung zu 2-Butanol (sec-Butanol) mit der anschließenden Dehydrierung zu Methylethylketon und die Hydroformylierung zu Pentanal mit der eventuell anschließenden Hydrierung zu Pentanol.

Eine Übersicht über die aufgeführten und einige weitere Verwendungsmöglichkeiten gibt die nachfolgende Abbildung 3-33.

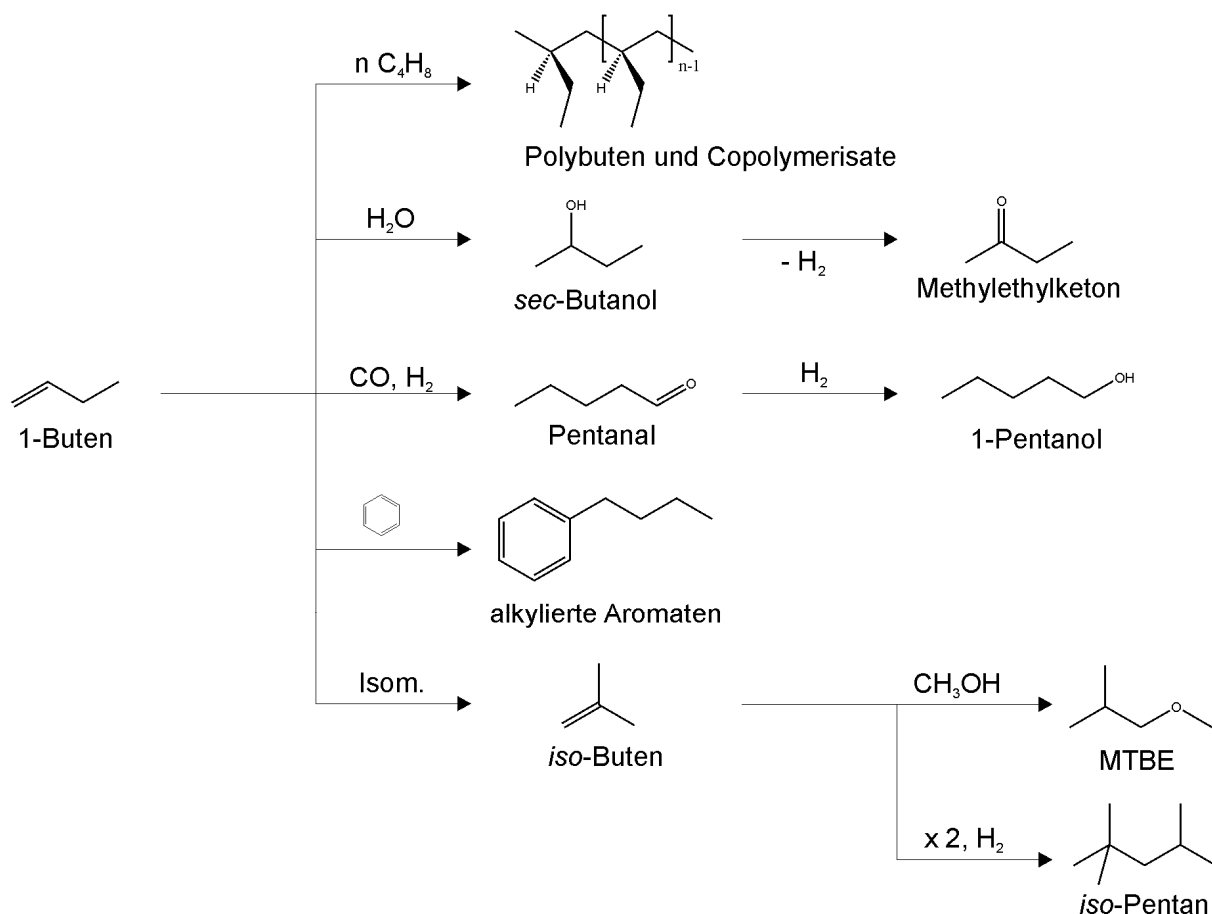


Abbildung 3-33: Die wichtigsten Folgeprodukte von 1-Buten^[Wei99].

3.4.9 Anwendungen von 3-Hexen

Da bisher aufgrund fehlender Herstellungsmethoden für die beide 3-Hexene noch kein bedeutender Markt existiert, kann über eine zukünftige technische Verwendung zurzeit nur spekuliert werden. Zwar wird 3-Hexen bei den alternativen Verfahren zur Herstellung höherer unverzweigter Olefine als Koppelprodukt gebildet, jedoch sind diese Verfahren zur Reindarstellung dieses einen Hexenisomers nur bedingt geeignet.

Bei der Oligomerisierung von Ethen nach Ziegler (Alfen-Prozess) entstehen bevorzugt geradzahlige aber endständige Alkene und auch bei der Dehydrierung von Paraffinen durch thermisches Cracken werden ebenfalls bevorzugt endständige Alkene gebildet (höhere Alkene je nach Crackbedingungen allerdings nur in geringerer Menge, siehe Abschnitt 3.4.7). Lediglich das katalytische Dehydrieren von Paraffinen sowie deren Monochlorierung mit anschließender Dehydrochlorierung ergeben Alkene mit interner Doppelbindung^[Wei99]. In beiden Fällen werden aber in der Regel immer Homologengemische gebildet, die bei der nachfolgenden destillativen Aufarbeitung in Fraktionen, nicht aber in die einzelnen Substanzen getrennt werden.

Als Folgeprodukte des 3-Hexens sind daher prinzipiell alle Folgeprodukte dieser Homologengemische denkbar, jedoch mit dem Vorteil ausschließlich das bestimmte Homologe darstellen zu können. Durch Hydroformylierung des Hexens (bei der Hydroformylierung kommt es zur Verschiebung der Doppelbindung ans Kettenende) zu Heptanal mit anschließender Hydrierung zum Heptanol wäre ein Einsatz als Lösungsmittel oder nach Veresterung mit Phthalsäureanhydrid (PSA) als Weichmacher für die Kunststoffproduktion denkbar. Weitere Möglichkeiten ergeben sich nach gezielter Verschiebung der Doppelbindung durch Isomerisierung zum endständigen 1-Hexen. Die katalytische Oligomerisierung zu so genannten α -Olefin-Oligomeren (AOO) liefert hochwertige Schmiermittel.

Prinzipiell sind aber noch zahlreiche weitere Folgereaktionen möglich. Exemplarisch seien noch die Spaltung an der Doppelbindung zu zwei Äquivalenten Propen, die Ozonolyse zu zwei Molekülen Propionaldehyd und die Umsetzung zu Alkensäulfonaten (AOS) für die Waschmittelindustrie erwähnt^[Ern04].

4 Experimenteller Teil

Im folgenden Kapitel werden der experimentelle Aufbau der Versuchsanlagen für die kinetischen Messungen und die begleitenden Experimente sowie die Grundsätze der Versuchsauswertung erläutert.

4.1 Kinetische Untersuchungen

Die kinetischen Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung bei der Metathese niederer Alkene in flüssiger Phase wurden in einer miniaturisierten Hochdruck-Versuchsanlage durchgeführt. Bei der Konzeption der Versuchsanlage galt es sowohl die experimentellen Zielsetzungen als auch die stofflichen Eigenschaften der zu untersuchenden Reaktionssysteme zu berücksichtigen. Dementsprechend wurde eine Reihe von Anforderungen an die Versuchsanlage gestellt:

- Die hohen zu erwartenden Versuchsdauern setzten (zur Reduktion des Chemikalienverbrauchs) die Einstellung geringer Fördermengen der Edukte und zur Gewährleistung der einzustellenden Verweilzeitbereiche damit auch zur Miniaturisierung der gesamten Apparatur voraus.
- Bedingt durch die langen Versuchsdauern sollte ein autarker Betrieb der Versuchsanlage über mehrere Tage ohne manuelle Eingriffe möglich sein.
- Der Anforderung zur Messung von unter Normalbedingungen gasförmigen Verbindungen in flüssiger Phase (Flüssiggasen) und zur Gewährleistung einer vollständigen Ethenlöslichkeit in der flüssigen Phase, insbesondere aber für die Untersuchungen in überkritischen Medien, mussten Versuche unter den erforderlichen hohen Drücken möglich sein.
- Zur Verringerung der Komplexität der Auswertung sollte ein gradientenfreies Messen möglich sein. Lokal fortschreitende Desaktivierung (Frontdesaktivierung), wie sie in der Regel in konventionellen Rohrreaktoren auftritt, sollte möglichst vermieden werden.

Unter diesen Voraussetzungen wurde für die experimentellen Arbeiten eigens eine Versuchsanlage konzipiert und aufgebaut, die in den folgenden Kapiteln (Abschnitt 4.1.1 bis 4.1.6) vorgestellt wird. Im Zentrum der Versuchsanlage steht ein Spinning-Basket Reaktor, dem ein eigenes Kapitel gewidmet ist (siehe Abschnitt 4.1.2).

4.1.1 Versuchsanlage

Die miniaturisierte Hochdruck-Versuchsanlage wurde gemäß den Anforderungen zum einen aus kommerziell erhältlichen Bauteilen und zum anderen aus (in der feinmechanischen Werkstatt der Technischen Universität Darmstadt) speziell angefertigten Komponenten aufgebaut. Besondere Bedeutung kommt dabei dem Sicherheitskonzept beim Umgang mit explosiven Flüssiggasen und deren gesonderter Handhabung zu. Als Auslegungsgrenzen wurden folgende (maximale) Betriebsbedingungen zugrunde gelegt:

- Temperatur bis maximal 600 °C
- Druck bis maximal 150 bar
- Verweilzeit von 2 bis 15 Minuten

Der Aufbau der Versuchsanlage gliedert sich im Wesentlichen in die vier Teile Eduktversorgung, Reaktion und Produktanalytik und Entsorgung. Das Fließbild der Versuchsanlage ist in Abbildung 4-1 zu sehen.

Die Edukte der Reaktion werden zusammen mit einer kleinen Menge Molekularsieb von etwa 25 g zur Adsorption von Wasserspuren in einem Edelstahlbehälter von einem Liter Innenvolumen vorgelegt. Die unter Normalbedingungen flüssigen Bestandteile des Ansatzes werden zusammen mit dem Molekularsieb in den geöffneten Vorratsbehälter eingefüllt. Das in Stahlflaschen erhältlich Flüssiggas wird über den Anschluss für die gasförmige Entnahme mit Helium unter einem Druck von etwa 8 bar beaufschlagt. Über den zweiten Flaschenanschluss für flüssige Entnahme über das eingebaute Steigrohr kann daraufhin das Flüssiggas unter Druck in den Vorratsbehälter überführt werden. Das Vorratsgefäß kann über Ventile vor einer erneuten Befüllung belüftet und mit Helium gespült werden. Es ist weiterhin mit einem Überströmventil gegen Zerbersten durch Druckanstieg, beispielsweise durch temperaturbedingten Expansion, gesichert. Aus Sicherheitsgründen befindet sich die gesamte Konstruktion wegen der inhärenten Explosionsgefahr in einem belüfteten Chemikalienschrank.

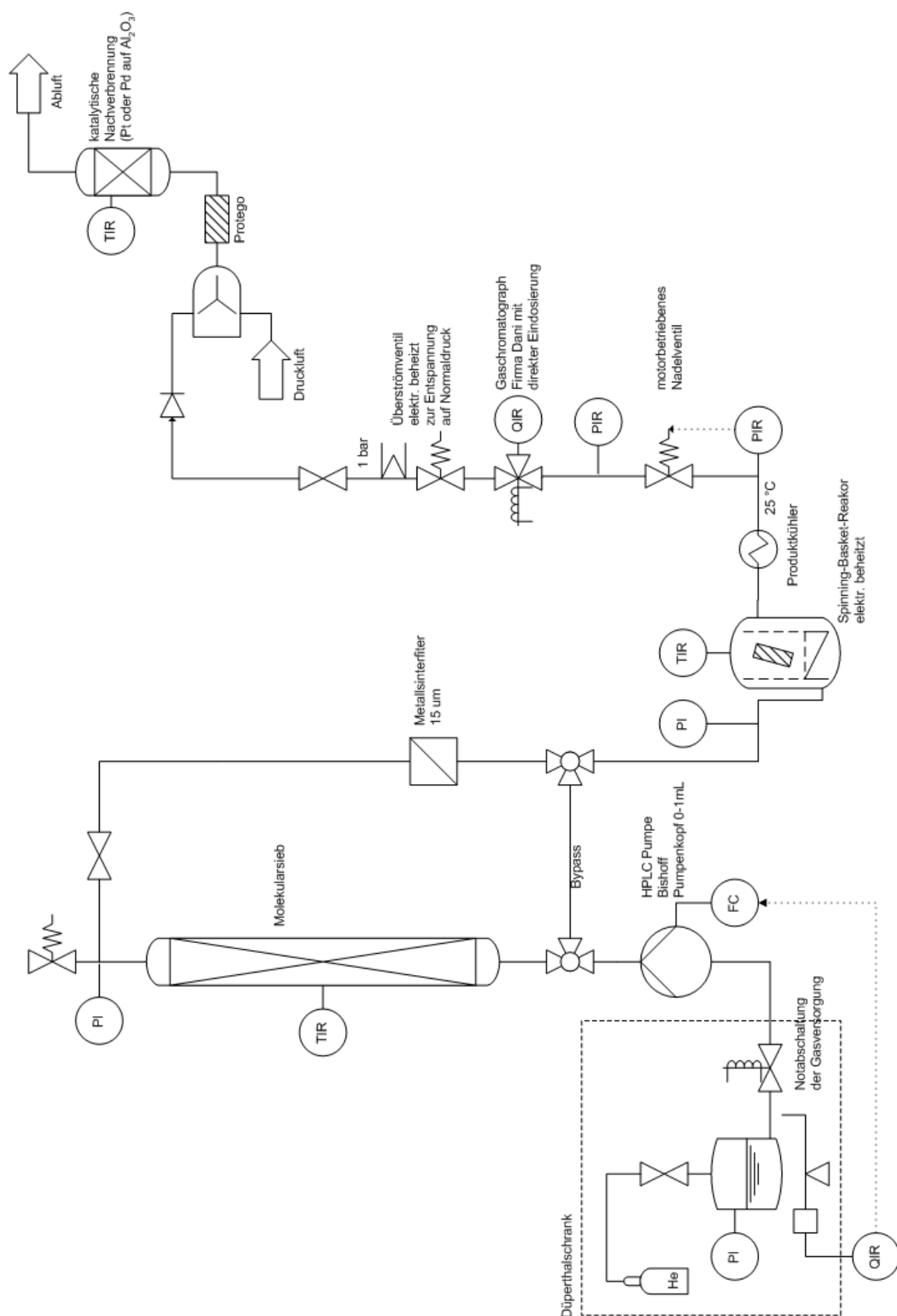


Abbildung 4-1: Fließbild der Versuchsanlage für kinetischen Messungen in flüssiger Phase.

Der Vorratsbehälter mit allen Aufbauten steht auf einer Laborwaage, um während des Betriebs zu jeder Zeit Informationen über die Menge des bereits geförderten Edukts zur Verfügung stellen zu können. Das Vorratsgefäß ist zur Erhöhung der Präzision der Wägung durch druckfeste Kunststoffschläuche aus Perfluoroalkoxy (PFA) mechanisch weitestgehend von den Sicherheitseinrichtungen entkoppelt. Für längere Versuchsdauern steht noch ein weiterer Vorratsbehälter mit einem größeren Innenvolumen von drei Litern zur Verfügung. Da die Eigenmasse des aus Edelstahl gefertigten größeren Vorratsbehälters den maximalen Wägebereich der Feinwaage überschreitet, kann in diesem Fall das Behältergewicht mit Hilfe eines Gegengewichtes von 3 kg über eine Rollenkonstruktion vom Gesamtgewicht abgezogen werden. Das Substanzgemisch im Vorratsbehälter ist zur Vermeidung von Kavitationen in der fördernden Pumpe mit Helium unter einem Druck von etwa 10 bar beaufschlagt und kann über ein bis an den Boden des Vorratsgefäß reichendes installiertes Steigrohr dem flüssig entnommen werden. Nach Durchfließen eines Magnetventils zur Notabschaltung der Eduktzufuhr gelangt die Lösung in das Innere eines begehbaren Laborabzuges, in dem sich die Versuchsanlage befindet. Ein Foto der Konstruktion ist in Abbildung 4-2 zu sehen.



Abbildung 4-2: Vorratsgefäß für Edukte in einem Sicherheitsschrank.

Die Edukte gelangen nach einem weiteren Kugelhahn eine handelsübliche zweistufige HPLC Pumpe vom Typ SDU 2250 der Firma Bischoff Analystechnik GmbH. Die Pumpe ist mit

einem Pumpenkopf zur Förderung von Volumenströmen zwischen 1 und 999 $\mu\text{L min}^{-1}$ bestückt. Von der Pumpe wird das Eduktgemisch wahlweise zur weiteren Trocknung über einen temperierbaren Rieselturm mit Molekularsieb gefördert oder kann über eine Bypass-Leitung an diesem vorbei geführt werden. Aus dem Trockenturm gelangt sie über einen Feinfilter gegen feste Verunreinigungen in den Reaktor, dessen Aufbau im Abschnitt 4.1.2 genauer beschrieben ist.

Nach Austritt aus dem Reaktor wird das Produktgemisch mittels eines kleinen Kühlers durch die umgebende Luft auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Ein elektronischer Drucksensor dient zur ständigen Messung und Übermittlung des Betriebsdrucks an die Steuerapplikation. Dessen Regelung erfolgt über ein Feinnadelventil der Firma Swagelok (maximaler Flusskoeffizient $C_{V, \max} = 0,004$). Regulierung der Ventilstellung und damit des Durchflusses am Nadelventil geschieht mittels eines aufgesetzten Ventilmotors der Firma Grotec. Die Reaktionslösung wird durch das Feinnadelventil von Betriebsdruck auf etwa 20 bis 25 bar entspannt und über Edelstahlkapillaren der gaschromatographischen Analyse (siehe Abschnitt 4.1.4) zugeführt. Ein Bild der Versuchsanlage ist in Abbildung 4-3 zu sehen.



Abbildung 4-3: Versuchsanlage mit Pumpe, Reaktor und Entspannung.

Der nicht durch die Analyse verbrauchte Anteil der Reaktionsprodukte wird anschließend in einer katalytischen Nachverbrennung zu den Totaloxidationsprodukten Kohlendioxid und Wasser umgesetzt. Dazu wird die Mischung aus dem Mitteldruckteil der Anlage zunächst

durch ein Überströmventil auf Normaldruck entspannt. Die dadurch spontan verdampften Produkte werden mit etwa der 100fachen Menge vorgeheizter Druckluft verdünnt und anschließend bei 450 °C an Platin katalytisch oxidiert. Die Verbrennungsgase werden in einem nachfolgenden Kühler mit Brauchwasser auf Umgebungstemperatur gekühlt und der Abluft zugeführt. Der Aufbau der katalytischen Nachverbrennung kann Abbildung 4-4 entnommen werden.



Abbildung 4-4: Katalytische Nachverbrennung mit Vorheizung und Kühlung für die Abgase.

4.1.2 Reaktor

Die Anforderung einer möglichst gradientenfreien Versuchsführung führte zur Auswahl eines Reaktors mit der Verweilzeitcharakteristik eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels. Wegen des hohen Drucks und der zwingenden Miniaturisierung der Versuchsanlage und damit auch des Reaktors wurde auf konventionelle Rührsysteme auf Basis von Antriebswellen verzichtet und zugunsten eines miniaturisierten Spinning-Basket-Reaktors mit magnetisch gekoppeltem Antrieb entschieden.

Den Rührer und damit gleichzeitig auch Korb für den Katalysator bildet ein zylindrischer Grundkörper mit einem Durchmesser von 14 mm und einer Höhe von 8 mm. In den Rührkörper sind auf einer konzentrischen Kreisbahn insgesamt 12 Metallstäbe von jeweils 1 mm Durchmesser und 17 mm Länge eingebracht. Die Stäbe werden an ihrem oberen Ende durch einen weiteren Metallring stabilisiert. Im Inneren des Rührkörpers befindet sich ein magnetischer Kern in Form eines Stabmagneten mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 10 mm. Da die hohen, zur Auslegung der Versuchsanlage zugrunde gelegten, Temperaturen oberhalb der Curie-Temperaturen der Mehrheit kommerziell verfügbarer Magnetwerkstoffe liegt, musste auf den hochtemperaturfesten Magnetwerkstoff AlNiCo (Magnetlegierung aus Aluminium, Nickel, Kobalt, Eisen und Zusätzen) ausgewichen werden. Der Aufbau des Rührkorbes kann Abbildung 4-5 entnommen werden.

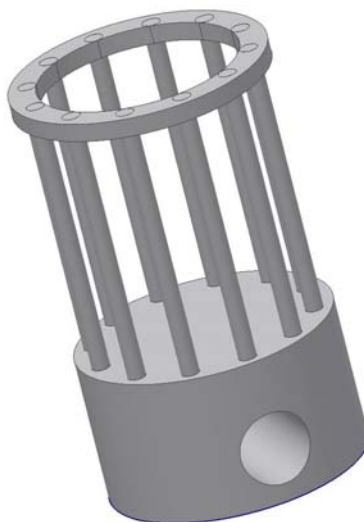


Abbildung 4-5: Rührkorb des Reaktors mit der Bohrung für den Stabmagneten.

Der Rührkorb befindet sich während des Betriebs im Inneren des Reaktors, eines zylindrischen Hohlkörpers mit 48 mm Außendurchmesser und 39 mm Höhe. Den für die Reaktion zur Verfügung stehenden Innenraum bildet eine Bohrung mit einem Innendurchmesser von 16 mm und eine Gesamttiefe von 34 mm. Am oberen Rand des Körpers befindet sich eine kreisförmige Nut zur Aufnahme eines Dichtungsringes aus Kupfer. Der Reaktorkörper ist nach oben durch einen metallischen Deckel verschlossen. Abzüglich der Höhe des Absatzes am Reaktordeckel von 8 mm verbleibt für den Innenraum des Reaktors eine Tiefe von 26 mm und damit ein Volumen von 5,2 mL. Unter der Annahme einer Bestückung mit dem oben beschriebenen Magnetrührer und typischerweise fünf

Katalysatorpellets von 4 mm Durchmesser und 10 mm Länge ergibt sich somit ein Leerraumvolumen von etwa 3,2 mL. Die Zuführung der Edukte und Ableitung der Produkte erfolgt über Kanäle, die in den Reaktorkörper eingearbeitet sind. Die deutlich längere Strecke der Zuleitung in dem beheizten Metallkörper fungiert dabei zusätzlich als Vorheizung für die Edukte. Über ein in den Deckel eingebrachtes Thermoelement aus NiCr-Ni (Typ K) kann die Temperatur des Reaktionsmediums gemessen werden. Der Reaktorkörper selbst steht in einem Mantel, welcher sowohl zum Heizen als auch zum Kühlen des Reaktors dient. Der Mantel wird über vier Heizpatronen mit einer elektrischen Leistung von jeweils 200 W beheizt. Die Regelung erfolgt über einen handelsüblichen Prozessregler der Firma Eurotherm. Durch zusätzlich eingearbeitete Kammern kann der Mantel mit dem Reaktor mittels Druckluft gekühlt werden. Der schematische Aufbau des Reaktors ist in Abbildung 4-6 dargestellt.

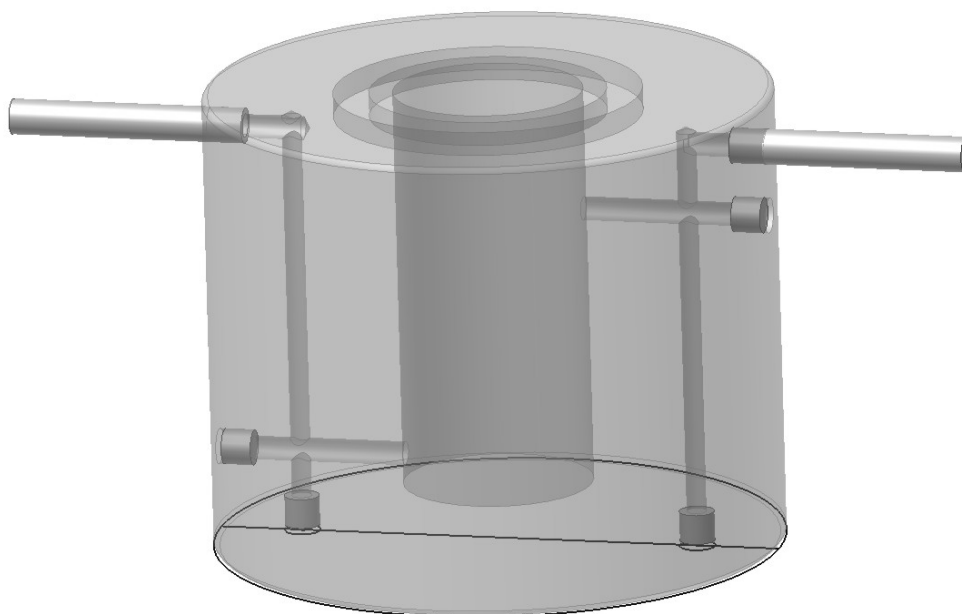


Abbildung 4-6: Schematischer Aufbau des Reaktors mit Zuleitungen und Mantel.

Der gesamte Reaktor mitsamt dem Spinning-Basket steht auf einem handelsüblichen Labor-Magnetrührer der als Antrieb des Katalysatorkorbs fungiert.

4.1.3 Steuerung

Um eine weitestgehend automatisierte Durchführung der Experimente zu ermöglichen wurde unter der grafischen Entwicklungsumgebung (IDE) LabVIEW von National Instruments Inc. eine komplexe Applikation zur Steuerung der Versuchsanlage erstellt. Mittels einer im

Steuerungscomputer eingebauten Messdatenerfassungskarte vom Typ PCI-6025E, ebenfalls von National Instruments Inc., kann somit über die Applikation der größte Teil der relevanten Betriebsparameter überwacht und variiert werden.

Die Steuerung erfasst die Temperaturen sowohl des Reaktors als auch der katalytischen Nachverbrennung und des Überströmventils nach der Analytik (zum Schutz vor Vereisung aufgrund des Entzugs der Verdampfungsenthalpie) und stellt sie auf der Benutzeroberfläche dar. Zusätzlich wird der Betriebsdruck durch einen elektronischen Drucksensor ständig erfasst. Der Wert wird an einen in der Software implementierter PID-Prozessregler geleitet, welcher das Stellsignal für den Motor des Nadelventils berechnet und somit zur Regelung des Drucks dient. Während eines Experimentes ermittelt die Applikation durch Kommunikation mit der Waage unter dem Vorratsbehälter in konstanten zeitlichen Abständen von 10 Sekunden die Masse der vorgelegten Edukte und aus der zeitliche Ableitung der Massendifferenz nach zweifacher Mittelung (gleitender Mittelwert) den geförderten Massenstrom des Feed. Bei Abweichungen vom Sollwert kann über eine Kommunikation mit der HPLC Pumpe die Förderleistung vorgegeben werden.

Ein flexibles System zur Überwachung von Grenzwerten vergleicht in jedem Zyklus der Programmausführung die aktuellen Betriebsparameter (Druck, Temperatur und Massenstrom) mit vorgegebenen Schwellwerten. Im Falle einer Grenzwertüberschreitung kann die Applikation eine Notabschaltung des Experiments einleiten. Dazu wird zunächst der Betrieb der Heizungen und der Pumpe gestoppt und alle elektrischen Ventile geschlossen. Zusätzlich dazu kann die Steuerung in analoger Weise am Ende eines Experiments die Regelausschaltung der Versuchsanlage herbeiführen. Die relevanten Betriebsparameter wie Druck, Temperatur und Massenstrom sowie aufgetretene Alarmmeldungen können für eine spätere Kontrolle aufgezeichnet und in einer Datei mitgeschrieben werden.

Die Steuerung initiiert ebenfalls in vorgegebenen zeitlichen Abständen die Injektion der Reaktionsprodukte in den Gaschromatographen und stellt nach Abschluss der Analyse die Massenanteile der Hauptprodukte grafisch dar. Ein exemplarisches Abbild der Benutzeroberfläche der Applikation zur Steuerung der Versuchsanlage ist in Abbildung 4-7 zu sehen.

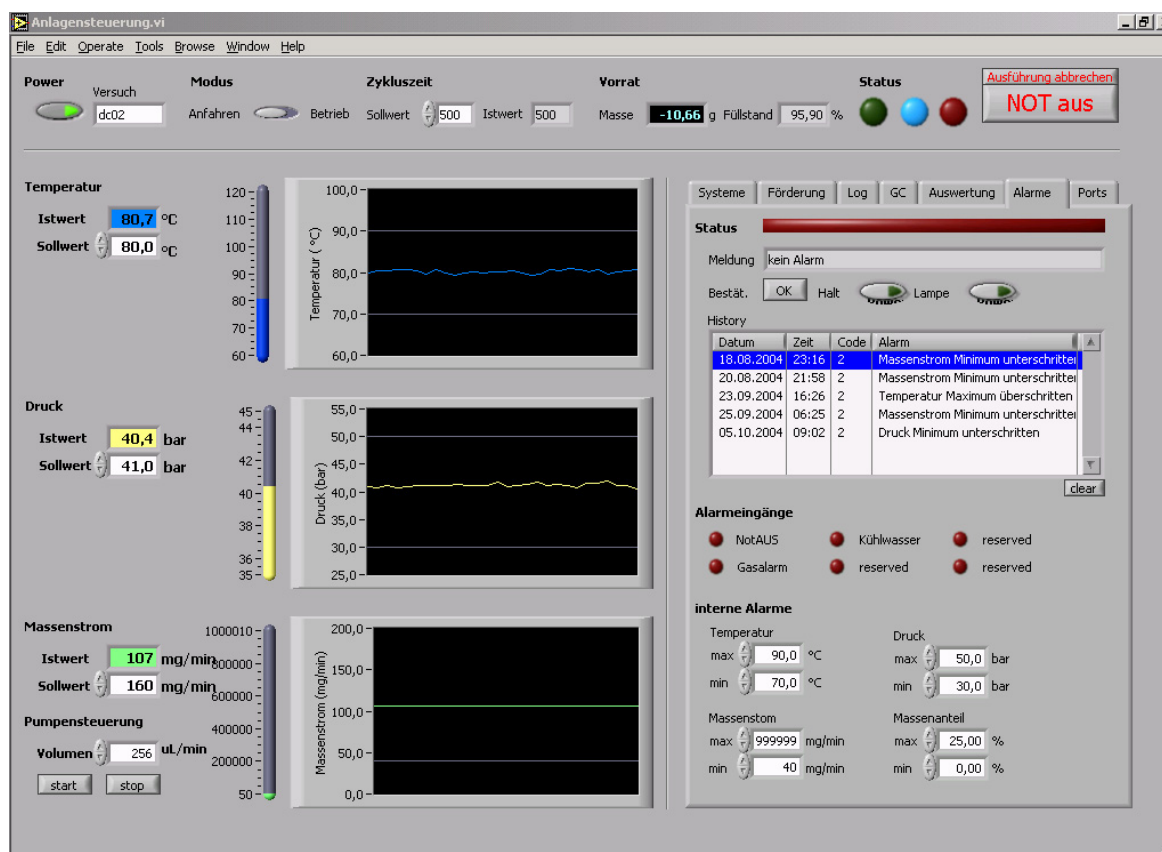


Abbildung 4-7: Benutzeroberfläche der Steuerungsapplikation während des Betriebs.

Weiterhin ermöglicht die computergesteuerte Versuchsführung eine Fernüberwachung und Bedienung der Experimente über das Universitätsnetzwerk oder über das Internet durch Remote-Zugriff auf den Steuerungscomputer mittels der freien Software UltraVNC.

4.1.4 Analytik

Zur Bestimmung der Reaktionsprodukte respektiv deren Ausbeuten und Selektivitäten wurde der Reaktorausstrag in äquidistanten Zeitabschnitten mittels GC/FID analysiert. Die Messungen wurden auf einem GC 8610 der Firma Dani durchgeführt. Die Trennung erfolgt auf einer PLOT Kapillarsäule auf Basis von Aluminiumoxid (Al_2O_3) mit partieller Vergiftung durch Natriumsulfat (Na_2SO_4) von Varian Inc. PLOT (Porous Layer Open Tubular) Kapillarsäulen ermöglichen eine effiziente Trennung von Gasgemischen oder Komponenten mit sehr niedrigen Siedepunkten (beispielsweise zur Trennung von Argon und Sauerstoff oder der vier Butenisomere). Die Kapillaren sind mit porösen Materialien belegt (meist Aluminiumoxid oder Molekularsieb), in die die Gasbestandteile diffundieren und reversibel an dem Material adsorbieren. Auf konventionellen Kapillarsäulen gelingen Trennungen

niedrigsiedender Gasgemische in der Regel nur schlecht oder unter Einsatz aufwendiger cryogener Temperaturführung.

Als Trägergas dient Stickstoff in der Reinheit 5.0 mit einem Säulenvordruck von 1,3 bar. Die Trennung der Komponenten erfolgt mit einem einstufigen Temperaturprogramm mit einer Starttemperatur von 100 °C. Nach einer Haltezeit von 10 min wird die Trennsäule mit einer Heizrate von 8 K min⁻¹ auf 180 °C geheizt und für weitere 10 min isotherm gehalten. Das gesamte Temperaturprogramm dauert 30 min. Mit der unvermeidbaren Abkühlphase des Chromatographen von etwa 5 bis 6 min ergibt sich somit für die kontinuierlichen Messungen ein Analysenintervall von 40 min.

Ein unter diesen Bedingungen aufgezeichnetes exemplarisches Chromatogramm ist in Abbildung 4-8 dargestellt, die Reihenfolge und Retentionszeiten der eluierenden Substanzen finden sich in Tabelle 4-1.

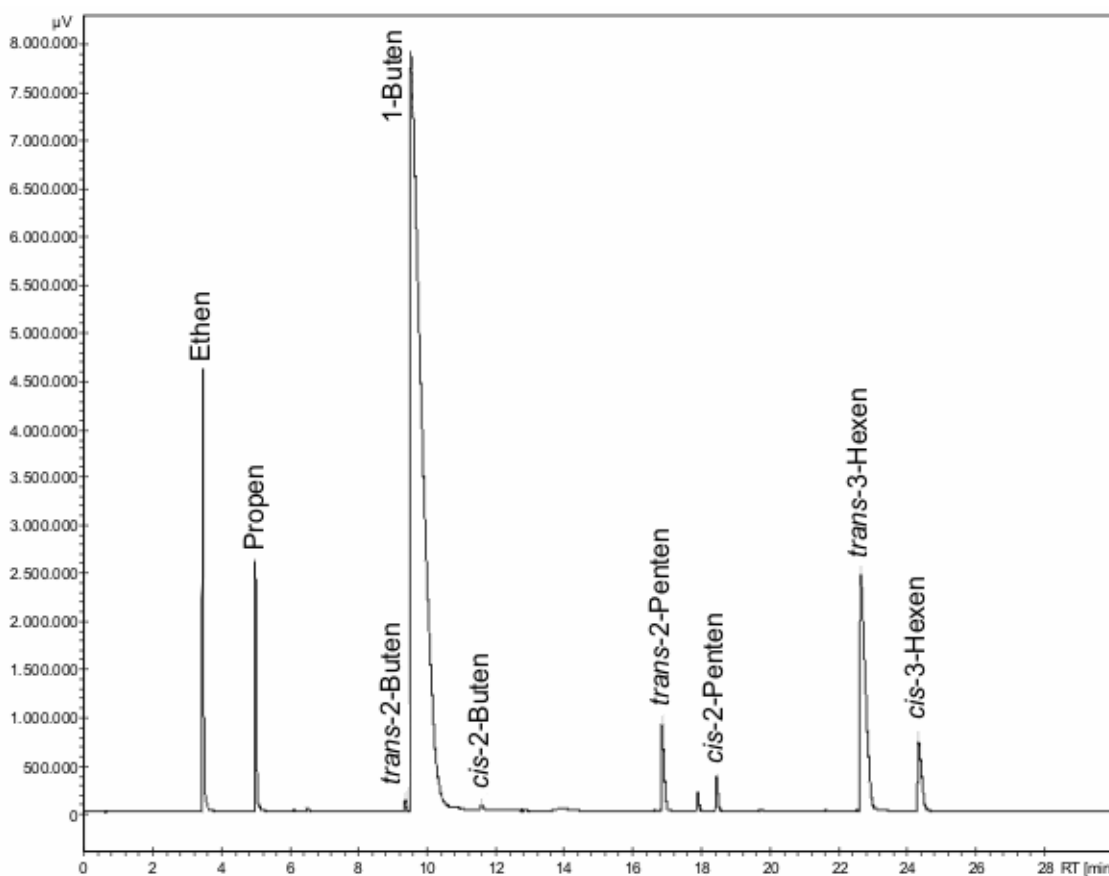


Abbildung 4-8: Exemplarisches Chromatogramm der Analyse der Reaktionsprodukte.

Tabelle 4-1: Retentionszeiten der Edukte und Produkte (exemplarisch, da Werte schwankend).

Nr.	Substanz	Retentionszeit	
1	Ethen	3,45 min	± 0,2 min
2	Propen	4,96 min	± 0,2 min
3	<i>trans</i> -2-Buten	9,31 min	± 0,3 min
4	1-Buten	9,49 min	± 0,3 min
5	<i>cis</i> -2-Buten	11,51 min	± 0,3 min
6	<i>trans</i> -2-Penten	16,79 min	± 0,4 min
7	<i>cis</i> -2-Penten	18,34 min	± 0,4 min
8	<i>trans</i> -3-Hexen	22,47 min	± 0,5 min
9	<i>cis</i> -3-Hexen	24,15 min	± 0,5 min

Zur Vermeidung von Entmischung oder Diskriminierung, die mitunter bei gasförmiger Probennahme auftreten, wird das Gemisch ohne Verdampfung der Flüssiggase mit einem Probendosierventil der Firma Siemens direkt in den Gaschromatographen injiziert. Das Dosierventil besteht aus einem beweglichen Zylinder in den eine, das Probenvolumen bestimmende, Bohrung eingebracht ist. Diese Bohrung wird unter Normalbedingungen ständig von der Reaktionslösung durchspült. Zur Injektion wird der Zylinder pneumatisch induziert mit dem Injektionsvolumen in den darunter befindlichen Verdampfer überführt. Darin evaporieren die Bestandteile und gelangen mit dem Trägergas direkt in das Injektionssystem des Gaschromatographen. Eine schematische Darstellung der Funktionsweise des Ventils findet sich in Abbildung 4-9. Da selbst der kleinste kommerziell verfügbare Stößel mit einem Injektionsvolumen von 0,6 µL noch zu groß für reproduzierbare Analysen war, wurden die Messungen mit einer Spezialanfertigung der BASF AG mit 0,3 µL durchgeführt.

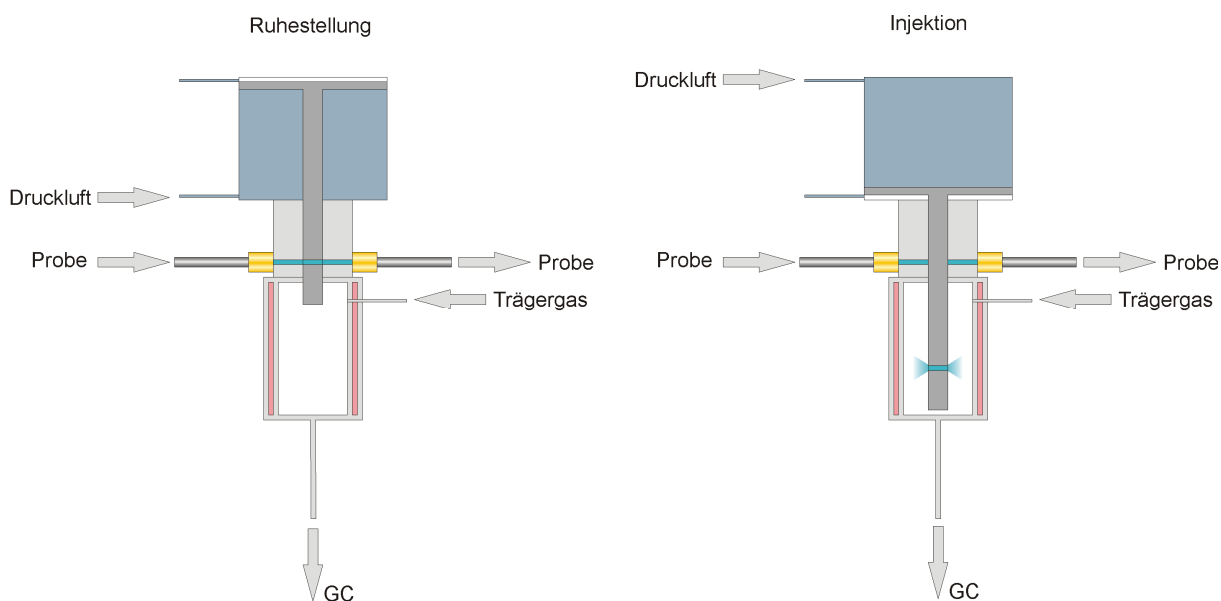


Abbildung 4-9: Funktionsweise des Aufgabesystems für Flüssiggase.

Die Aufzeichnung und Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit dem Chromatographie Daten System (CDS) namens Galaxie Chromatography Workstation von Varian Inc. mittels eines A/D-Wandlers vom Typ MIB 800 vom gleichen Hersteller. Die Quantifizierung der Substanzen erfolgte über normierte Flächenanteile mittels der substanzspezifischen Korrekturfaktoren. Die entsprechenden Faktoren wurden in vorherigen Kalibrierungen durch wiederholte chromatographische Analyse binärer Mischungen der kommerziell erhältlichen Verbindungen bestimmt (siehe Tabelle 4-2). Die restlichen Korrekturfaktoren wurden aufgrund der molekularen Ähnlichkeit der Analyten interpoliert.

Tabelle 4-2: Responsefaktoren der kalibrierten Substanzen.

Substanz	Responsefaktor ^[Lei84]	kalibrierte Anteile / g g ⁻¹	Korrekturfaktor
Ethen	1,077	1,96 %; 3,16 %; 5,15 %	1,01
Propen	1,077	14,93 %	1,08
1-Buten	1,077	-	1,00
trans-2-Penten	1,077	13,77 %	0,99
trans-3-Hexen	1,077	2,28 %; 6,57 %; 13,77 %	1,02

In der Software erfolgte allerdings lediglich die Integration der Chromatogramme, um die Peakflächen der identifizierten Substanzen zu erhalten. Die Umrechnung der Flächenanteile in

die korrespondierenden Konzentrationen erfolgte extern im nächsten Schritt der Auswertung (siehe Abschnitt 4.1.6).

Die Rohdaten wurden von dem CDS im Anschluss an die Aufzeichnung in individuelle Berichtsdateien geschrieben. Diese Reportdateien enthalten zusätzlich zu den relevanten Peakinformationen die Versuchsbezeichnung und den genauen Zeitpunkt der Injektion nach folgendem Schema im Dateinamen integriert:

Versuchsbezeichnung_Analysennummer_Datum_Zeit.txt

4.1.5 Aufzeichnung

Wegen der großen zu erwartenden Anzahl von Analysendaten aus bis zu 100 Injektionen pro Versuch erschien eine rein manuelle Auswertung der Messungen nicht praktikabel. Es wurde daher zugunsten einer datenbankgestützten Speicherung und Auswertung der Ergebnisse entschieden.

Die gemäß dem vorherigen Abschnitt erhaltenen Rohdaten wurden anschließend zur Vereinfachung und Automatisierung der nachfolgenden Auswertung in eine eigens dafür konzipierte relationale Datenbank unter Microsoft Access übertragen. Als problematisch für eine vollständige Automatisierung stellten sich die, insbesondere bei mehrtägigen Versuchen, je nach Tagesbedingungen deutlich schwankenden Retentionszeiten dar, welche aufgrund der nicht temperaturkompensierten Druckregler für das Trägergas des Chromatographen nicht vermeidbar waren. Nach manueller Kontrolle der Peakidentifikationen wurden die relevanten Informationen aus Peakfläche- und -höhe, Retentionszeit und zugewiesene Substanz automatisch in die Datenbank importiert. Die Datenbank erlaubt neben der reinen Speicherung der Analysendaten auch noch die Möglichkeit zur Aufzeichnung der weiteren Parameter eines Experiments, wie Betriebsbedingungen, eingesetzter Katalysator, Zusammensetzung des Feeds und die Kalibrierfaktoren. Die Daten werden unter weitestgehender Vermeidung redundanter Informationen in einer hierarchischen Struktur abgelegt. Über Verknüpfungen der Tabellen (siehe Abbildung 4-10) ist so später eine Zuordnung beispielsweise eines Substanzpeaks zu einem Chromatogramm und damit zu einem Versuch möglich.

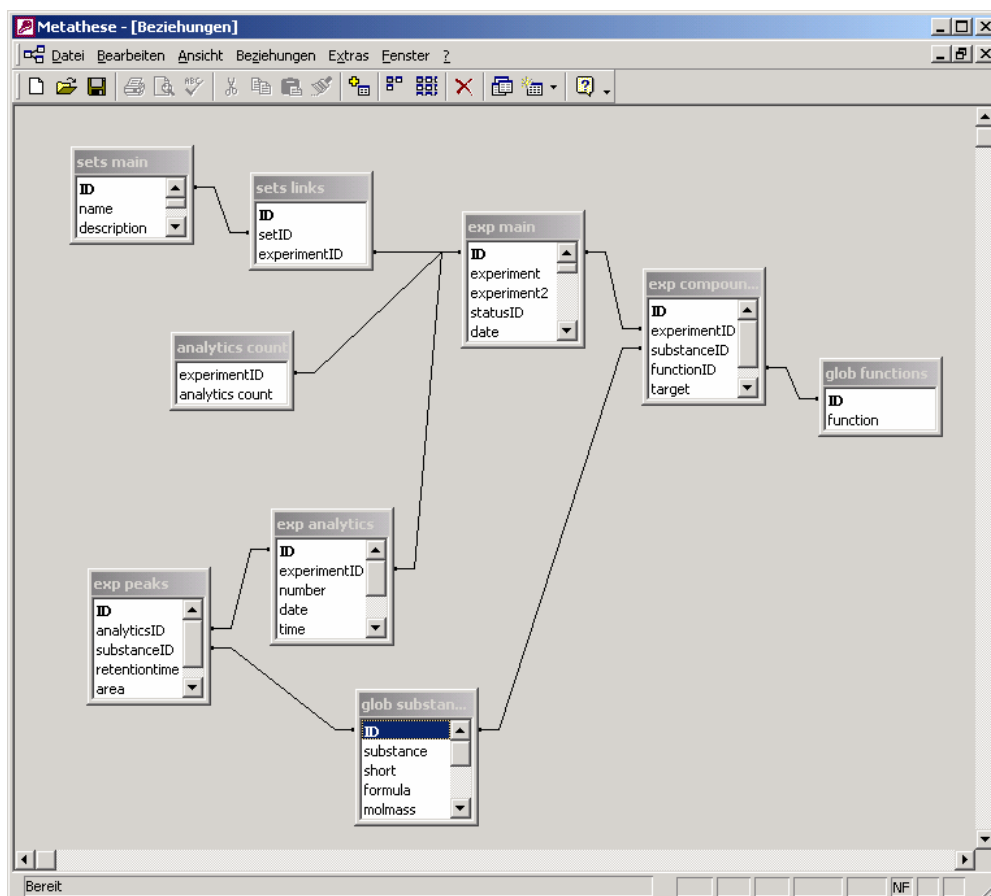


Abbildung 4-10: Struktur der Datenbank für die Versuchsergebnisse.

4.1.6 Auswertung

Für die erste Phase der Versuchsauswertung wurde aufbauend auf der Datenbankstruktur (Abschnitt 4.1.5) eine Applikation unter der Entwicklungsumgebung (IDE) Delphi von Inprise erstellt. Nach Aufbau einer Verbindung zur Datenbank und Auswahl eines existierenden Versuchs werden die experimentellen Dateien in eine interne Datenstruktur eingelesen und die Berechnung der relevanten Daten initiiert.

Zunächst wird die Zusammensetzung des Feeds aus den gespeicherten Einwaagen seiner Bestandteile ermittelt. Aus den Massen sind zunächst die Massenanteile der Komponenten und mit den ebenfalls gespeicherten Molmassen auch ihre Stoffmengenanteile zugänglich:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{j \text{ Komponenten}} m_j} \quad (\text{Gleichung 4-1})$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j \text{ Komponenten}} n_j} \quad (\text{Gleichung 4-2})$$

Aus Datum und Uhrzeit der Analysen wird durch Subtraktion des Zeitpunktes zum Versuchsbeginn die Prozesszeit (on-stream-time) berechnet, zu der die Injektion des Chromatogramms erfolgte.

Die Peakflächen a_i werden über alle Peaks i zu einer Gesamtfläche a_{gesamt} summiert und daraus die Peakflächenanteile af_i der Substanzen errechnet:

$$a_{\text{gesamt}} = \sum_{i \text{ Peaks}} a_i \quad (\text{Gleichung 4-3})$$

$$af_i = \frac{a_i}{a_{\text{gesamt}}} \quad (\text{Gleichung 4-4})$$

Über die identifizierte Substanz werden die hinterlegten Korrektur-Faktoren k_i , die durch vorherige Kalibrierung mit binären Mischungen der Komponenten erhalten wurden (siehe Abschnitt 4.1.4), gesucht und durch Multiplikation mit den Flächenanteilen die Massenanteile w_i bestimmt:

$$w_i = af_i \cdot k_i \quad (\text{Gleichung 4-5})$$

Aus den Massenanteilen der analysierten Produkte und dem Anteil des Edukts im Feed (mit Index E) kann nun die Ausbeute A_i der einzelnen Produkte berechnet werden:

$$A_i = \frac{|\nu_E|}{\nu_i} \cdot \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{E,0}} = \frac{|\nu_E| \cdot M_E}{\nu_i \cdot M_i} \cdot \frac{w_i}{w_{E,0}} \quad (\text{Gleichung 4-6})$$

Auf analoge Weise ist auch der Umsatz des zur Metathese eingesetzten Eduktalkens zugänglich:

$$U_E = \frac{\dot{n}_{E,0} - \dot{n}_E}{\dot{n}_{E,0}} = \frac{w_{E,0} - w_E}{w_{E,0}} \quad (\text{Gleichung 4-7})$$

Schließlich ergibt sich die Selektivität der einzelnen Produkte als Quotient aus der Ausbeute des Produkts und dem Umsatz des Edukts:

$$S_i = \frac{A_i}{U_E} = \frac{\dot{n}_i \cdot |v_E|}{(\dot{n}_{E,0} - \dot{n}_E) \cdot v_i} \quad (\text{Gleichung 4-8})$$

Des Weiteren gestattet die erstellte Applikation in gewissen Grenzen eine Nachbearbeitung der experimentellen Daten, wie beispielsweise eine erneute Identifikation falsch erkannter Peaks zur Vermeidung von Fehlinterpretationen durch die schwankenden Retentionszeiten und eine Markierung von Ausreißern, die in den weiteren Auswertungen nicht beachtet werden sollen. Ein Screenshot der Applikation zur Bearbeitung und Auswertung der Daten ist in Abbildung 4-11 zu sehen.

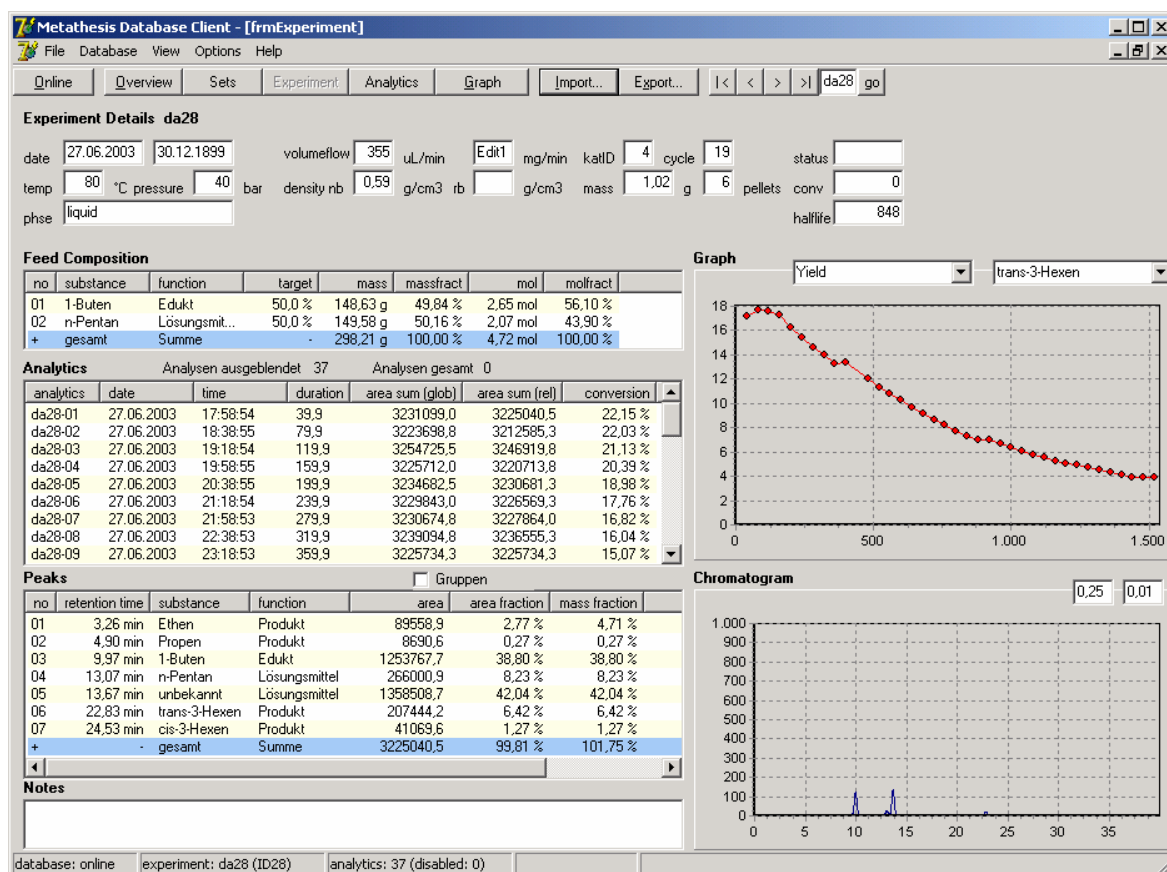


Abbildung 4-11: Benutzeroberfläche der Applikation zur Versuchsauswertung.

4.2 Begleitende Untersuchungen

4.2.1 Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie

Die Diffuse Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) wurde in einer speziellen Reaktormesszelle durchgeführt. In der Messzelle können die zu

untersuchende Probe und eine Referenz durch Drehung eines Probentellers abwechselnd in den Strahlengang des IR Spektrometers gebracht werden. Die Anordnung bietet damit die Vorteile eines Zweistrahl-Verfahrens. Sowohl Probe als auch Referenz befinden sich gemeinsam in der Messzelle unter der gleichen Gasatmosphäre. Eine anschließende Subtraktion der aufgezeichneten Spektren von Probe und Referenz erlaubt die Beiträge der Gasphase und eventueller Beläge auf den Zellenfenstern durch Differenzbildung zu eliminieren. Man erhält damit die reinen Spektren des Katalysators bzw. der Probe. Durch erneute Subtraktion des Spektrums einer wesentlich adsorbatfreien Probe können somit die reinen Spektren der Adsorbate gewonnen werden. Eine genauere Beschreibung der Messzelle und der Versuchsanlage findet sich bei Drochner et. al.^[Dro00]. Zur Untersuchung des Reaktionssystems, im Speziellen wegen der erwarteten hohen Reaktionsdauer von mehreren Tagen, musste die bestehende, manuell zu bedienende Versuchsanlage für eine automatische Betriebsweise erweitert werden.

4.2.1.1 Automatisierung der Stickstoffnachfüllung

Der Detektor (MCT Detektor, von engl. Mercury Cadmium Tellurium) des Spektrometers muss zum Betrieb ständig mit flüssigem Stickstoff (auf -196 °C) gekühlt werden. Die Versorgung des Detektors mit Stickstoff erfolgte bisher manuell durch den Experimentator durch wiederholtes Befüllen des ihn umgebenden Dewar-Gefäßes. Im ersten Schritt der Automatisierung erfolgte daher die Implementierung eines Systems zur automatischen Versorgung des Detektors mit flüssigem Stickstoff.

Mittels zweier Widerstandsthermometer können der obere und untere Grenzwert des Füllstandes der tiefkalten Flüssigkeit in dem Gefäß erfasst werden. Eine speziell angefertigte Steuerungselektronik kann im Falle einer Unterschreitung des unteren Grenzwertes die automatische Nachfüllung aus dem Vorratsgefäß initiieren. Dazu wird über ein angesteuertes Magnetventil das Vorratsgefäß für den flüssigen Stickstoff mit einem Druck von etwa 1 bar beaufschlagt, wodurch die Flüssigkeit über das installierte Steigrohr entnommen werden kann. Sie gelangt über eine thermisch isolierte Versorgungsleitung direkt in den Dewar des Detektors. Der Füllstand steigt an und bei Überschreiten des oberen Grenzwertes wird der Vorgang durch Entspannung des Drucks im Vorratsgefäß unterbrochen. Der Aufbau ist in Abbildung 4-12 dargestellt.

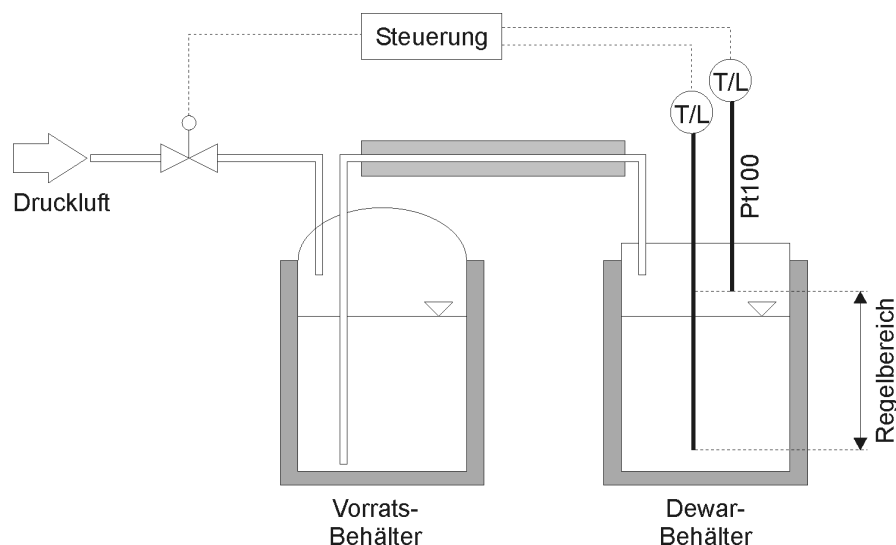


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der Stickstoffnachfüllung.

Alternativ zu der beschriebenen Füllstandsregelung ist mit dem Aufbau auch eine zeitlich gesteuerte Befüllung des Detektors möglich, die sich speziell bei längeren Intervallen zwischen den Analysen empfiehlt.

4.2.1.2 Automatisierung des Probenwechsels

Durch abwechselnde Positionierung von Probe und Referenz im IR-Strahl des Spektrometers erfolgt die Untersuchung der Katalysatoren mittels Quasi-Zweistrahls-Verfahren. Der Probenhalter in der Reaktormesszelle wird zur Vermeidung von Stellungenauigkeiten mit einem Schrittmotor angetrieben. Bei der Auslösung eines Drehvorgangs an der Leistungselektronik des Motors rotiert der Probenhalter jeweils $5/4$ Umdrehungen abwechselnd im oder gegen den Uhrzeigersinn. Durch ein in der Programmierung des Stellmotorsteuerung festgelegtes sanftes Beschleunigen und Abbremsen des Motors wird sichergestellt, dass die Schüttung der pulverförmigen Proben nicht durch ruckartige Bewegungen beeinträchtigt wird. Bedienfehler, die beim manuellen Wechsel zwischen Probe und Referenz häufig auftreten, werden so vermieden und die Reproduzierbarkeit der Spektren wird erhöht. Die Initiierung der Drehung erfolgte bisher ebenfalls manuell durch den Experimentator.

Zur weitergehenden Automatisierung wurde eine Verbindung der Leistungselektronik des Schrittmotors mit einem Steuerungs-Computer implementiert. Dazu wurde die Motorsteuerung mit dem Parallelport des Computers verbunden. Durch Setzen eines Anschlusses des Ports auf logisch 1 und anschließendes Rücksetzen auf logisch 0 werden

Pulse mit einer Dauer von etwa 100 ms generiert und dadurch die Drehung des Motors und des verbundenen Proben Tellers initiiert.

4.2.1.3 Automatisierung der Messwertaufzeichnung

Neben den oben genannten Umbauten war es durch den Austausch des veralteten Messrechners gegen ein aktuelles Computersystem mit der neueren Spektrometersoftware Win-IR Pro von DigiLab (in der Version 3.4.2.025) überhaupt erst möglich, die Anlage zu automatisieren. Die neue Software verfügt über einen implementierten Automation Server, der es ermöglicht sie über das Component Object Model (COM, eine universelle Software-Schnittstelle zur Kommunikation unterschiedlicher Anwendungen unter dem Betriebssystem Microsoft Windows) anzusprechen. Hierzu wurde die integrierte Entwicklungsumgebung (IDE) Visual Studio .NET von Microsoft eingerichtet und unter der Programmiersprache Visual Basic .NET eine Steuerapplikation entwickelt. Die Applikation liest den Messablauf aus einer Textdatei ein und arbeitet die darin enthaltenen Anweisungen Zeile für Zeile ab. Das erste Zeichen einer jeden Zeile enthält den auszuführenden Befehl. Durch Kommata abgetrennt folgen dann die zum Befehl gehörigen Parameter und nach einem Gleichheitszeichen deren Werte. Tabelle 4-3 zeigt die Befehle, Parameter und möglichen Werte zur Steuerung des Spektrometers und des Probenmotors.

Tabelle 4-3: Befehle und Parameter mit ihren Bedeutungen zur Programmierung eines Messprogramms.

Befehl	Bedeutung	Parameter	Bedeutung	Wert(e)
R	Proben teller drehen	focus	prüft die aktuelle Stellung des Proben tellers	sample reference
B	Hintergrund aufnehmen	scans	Anzahl akkumulierter Scans	z.B. 1000
		resolution	Auflösung des Spektrums	z.B. 8
S	Spektrum aufnehmen	scans	s.o.	s.o.
		resolution	s.o.	s.o.
W	Schleife ausführen	id	Nummer der Schleife	z.B. 1
		count	Wiederholung der Schleife	z.B. 10
L	Parameterdatei laden	file	Name der Parameterdatei	z.B. "c:\..."
-	für alle Befehle	wait	Dauer des Befehls in Sekunden	z.B. 60

In Abbildung 4-13 ist die Textdatei eines exemplarischen Programms zu sehen, wie sie zum automatischen Betrieb der Versuchsanlage angewendet werden kann.

```
L, fi l e=D: \absorpti on. cl m  
R, wai t=10, focus=reference  
B, wai t=600, scans=1000  
W, i d=1, count=3  
B, wai t=60, scans=100  
R, wai t=10, focus=sampl e  
S, wai t=520, scans=100  
R, wai t=10, focus=reference  
W, i d=1  
B, wai t=600, scans=1000
```

Abbildung 4-13: Beispiel einer Textdatei für einen Messablauf.

In der ersten Zeile wird die Parameterdatei geladen, welche für die Aufnahme der Spektren eine Auflösung und die Anzahl der zu akkumulierenden Scans vorgibt. Die dort eingetragenen Werte gelten für den gesamten Programmablauf, sofern nicht in den einzelnen Zeilen anderen Werte vorgegeben sind, die dann aber nicht in die Parameterdatei übernommen werden. Der Befehl in der nächsten Zeile überprüft die Position des Probenhalters und leitet gegebenenfalls dessen Drehung auf die Referenz ("focus=reference") ein. Nach insgesamt 10 Sekunden ("wai t=10") wird die nächste Zeile aufgerufen. Dort wird dann ein Hintergrundspektrum mit 1000 Scans aufgenommen. Nach 10 Minuten wird dann die vierte Zeile abgearbeitet. Dort beginnt eine Schleife, die insgesamt drei Mal ("count=3") durchlaufen wird. Der Parameter "i d=1" gibt an, dass es sich um die äußerste Schleife handelt. Von der Schleife werden die nächsten vier Zeilen eingeschlossen, was durch Zeile 9 angezeigt wird. In der Schleife wird ein Hintergrundspektrum aufgenommen, dann auf die Probe gedreht und von dieser ein Absorptionsspektrum aufgezeichnet. Dann wird wieder auf die Referenz gedreht. Ein Schleifendurchlauf dauert insgesamt 600 Sekunden, alle Durchläufe zusammen benötigen also eine halbe Stunde. Nach dem letzten Durchlaufen der Schleife wird noch ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Danach ist der Messablauf beendet.

Das auf die Entwicklungsumgebung aufgesetzte Steuerungsprogramm schreibt sämtliche Vorgänge des Programmablaufs, die durch die Textdatei ausgelöst werden, zusammen mit der aktuellen Uhrzeit in eine Berichtsdatei ("dri fts. l og"). Die folgende Abbildung (Abbildung 4-14) zeigt ein Beispiel einer solchen Datei.

```

09: 44: 49    Program started
09: 44: 50    Load D:\absorption.clm
09: 45: 00    Rotated to Reference
09: 45: 10    Acquiring Background
09: 56: 10    Rotated to Sample
09: 56: 20    Acquiring Spectrum
...
10: 35: 00    Rotated to Reference
10: 35: 10    Acquiring Background
10: 45: 10    Program completed

```

Abbildung 4-14: Beispiel einer Berichtsdatei, zum Ablauf des oben aufgeführten Programms.

Mit dieser Automatisierung ist ein Betrieb der Versuchsanlage weitestgehend ohne Experimentator möglich. Eine automatische Steuerung der Gasversorgung und eine Regelung der Proben temperatur über den Steuerungscomputer konnten noch nicht realisiert werden und stehen noch aus. Dennoch reduziert die Automatisierung die durch manuelle Bedienung verursachten Fehler und erhöht somit die Reproduzierbarkeit der Messungen.

Das Zusammenwirken der Automatisierungskomponenten und der Signalwege ist in Abbildung 4-15 dargestellt.

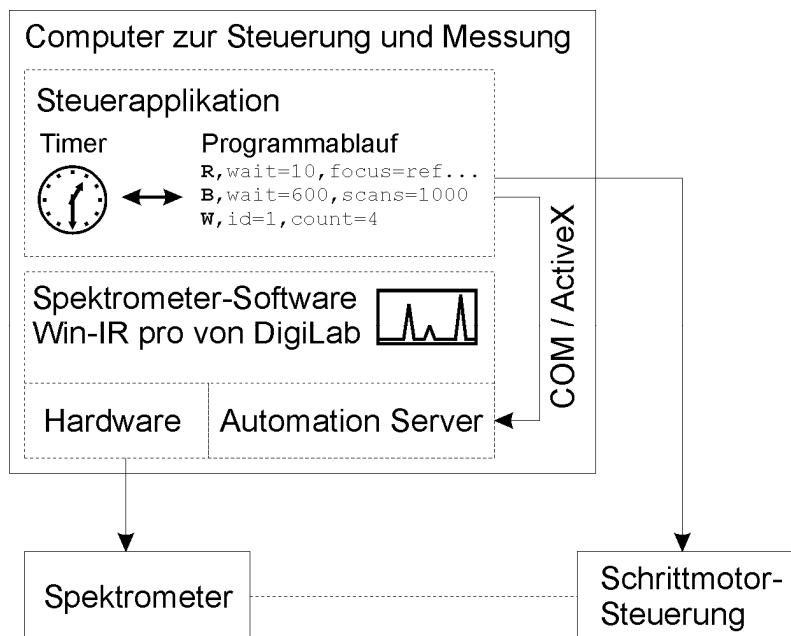


Abbildung 4-15: Funktionsweise der Automatisierung.

4.2.1.4 Durchgeführte Versuche

Das Potential der *in situ* durchgeführten Diffusen-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie liegt in der Detektion von Oberflächenadsorbaten auf Festkörpern, beispielsweise bei heterogen katalysierten Reaktionen. Daher wurde die Selbstmetathese der niederen Alkene Ethen, Propen und 1-Buten mittels DRIFTS untersucht. Ziel dabei war die Detektion eventueller Adsorbate, die mit der Metathese oder deren Desaktivierung in Zusammenhang stehen. Im Gegensatz zu den kinetischen Untersuchungen in flüssiger Phase konnten die Versuche in der DRIFTS Messzelle allerdings nur bei geringerem Druck und daher in der Gasphase durchgeführt werden. Die Pellets des industriellen Katalysators wurden fein pulverisiert und in die Apparatur eingebracht. Nachdem der umgebende Gasraum zur Vermeidung von Kohlendioxid- und Wasserbanden für etwa 30 Minuten mit trockenem Stickstoff gespült wurde, konnte das erste Spektrum des unbehandelten Katalysators aufgezeichnet werden. Analog zu den kinetischen Versuchen wurde der Katalysator zunächst für 120 Minuten allerdings nur bei 450 °C (maximale Temperatur der Messzelle) unter synthetischer Luft aktiviert und weitere 60 Minuten mit reinem Stickstoff frei von Sauerstoff gespült. Nach Abkühlung auf 80 °C wurde ein Spektrum des aktivierten Katalysators als Vergleichsspektrum ohne Behandlung mit Alken akquiriert. Im Anschluss an die Vorbehandlung wurde die Reaktion mit 10 % (L L^{-1}) Ethen, Propen oder 1-Buten in Stickstoff durchgeführt. Nach der Verdrängung der inerten Atmosphäre erfolgte die Aufnahme des Referenzspektrums des unbeladenen Katalysators unter der reaktiven Gasmischung. Mit dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Steuerungsprogramm für die Spektrometersoftware wurden im weiteren Verlauf in konstanten zeitlichen Abständen von 120 Minuten jeweils Hintergrundspektren der Referenz Kaliumbromid und Absorptionsspektren der Katalysatorprobe aufgezeichnet.

Durch die Subtraktion der Absorptionsspektren des Katalysators von den Hintergrundspektren des Kaliumbromids konnten die Infrarotspektren des reinen Katalysators ohne Einflüsse von Gasphasen und Adsorbaten an den Fenstern der Messzelle erhalten werden. Die Spektren der Oberflächenadsorbate auf dem Katalysator sind als Differenz der somit erhaltenen Katalysatorspektren und dem Referenzspektrum nach der Vorbehandlung zugänglich. Der zeitliche Ablauf der Versuchsdurchführung inklusive des aufgeprägten Temperaturprogramms kann Abbildung 4-16 entnommen werden.

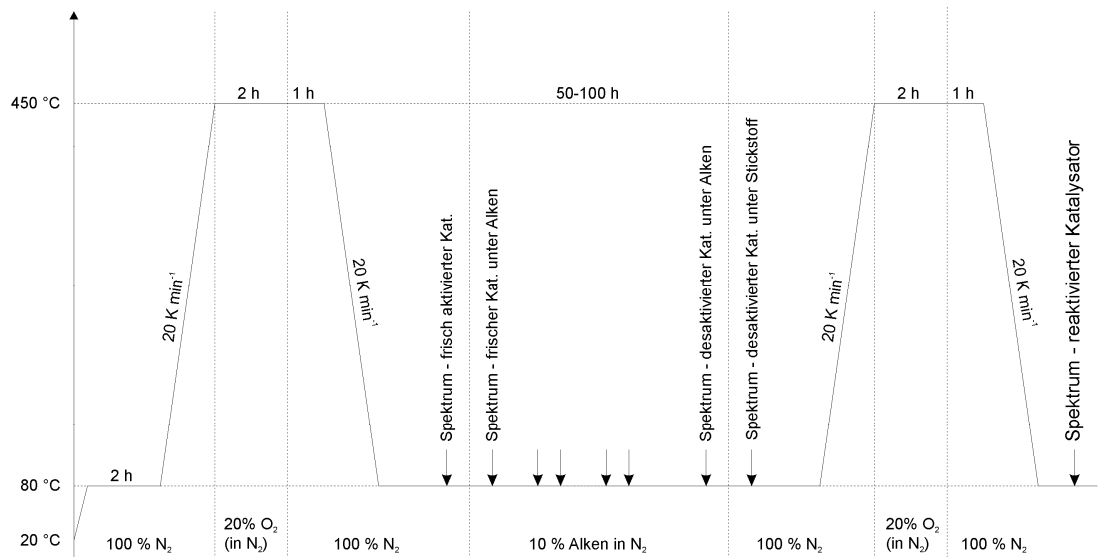


Abbildung 4-16: Temperaturprogramm und Ablauf der DRIFTS Untersuchungen.

Die akquirierten Infrarotspektren und die daraus gewonnenen Ergebnisse finden sich in den Abschnitten 5.6.1 bis 5.6.4.

4.2.2 Bestimmung der spezifischen Katalysatoroberflächen

Die spezifischen Oberflächen der Katalysatoren vor und nach den Reaktionen wurden durch Physisorption von Stickstoff und anschließende Auswertung der Adsorptionsisothermen nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) ausgewertet. Die Bestimmungen wurden im Fachbereich Materialwissenschaft an einer Sorptionsapparatur vom Typ Autosorb-3B des Herstellers Quantachrom Partikelmesstechnik durchgeführt.

Die spezifischen Oberflächen der Katalysatoren vor und nach den Reaktionen wurden durch Physisorption von Stickstoff und anschließende Auswertung der Adsorptionsisothermen nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) ausgewertet. Die Bestimmungen wurden im Fachbereich Materialwissenschaft an einer Sorptionsapparatur (Quantachrom Partikelmesstechnik, Typ Autosorb-3B) durchgeführt.

5 Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden die durchgeführten Versuchsreihen erläutert und deren Ergebnisse aufgeführt. Zuvor wird der Ablauf der Experimente beschrieben und das Reaktormodell anhand des Verweilzeitverhaltens des hier verwendeten Reaktors eruiert.

5.1 Allgemeine Vorgehensweise

Vor den Experimenten wurde der untersuchte Katalysator für 2 Stunden bei 550 °C mit synthetischer Luft aktiviert. Aufgrund der Instabilität des aktivierten Katalysators an der Luft wurde die Aktivierung immer direkt in der Versuchsanlage durchgeführt. Um eine hinreichende Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten, erfolgt die Vorbereitung der Versuche immer nach der gleichen Vorgehensweise.

Im Falle eines vorherigen Versuches wird zunächst das unter Druck stehende Flüssiggas über ein Nadelventil entspannt und der Reaktor mit Stickstoff gespült. Die entsprechende Menge Katalysator wird in den Rührkorb des Spinning-Basket-Reaktors eingewogen, dieser in den Reaktorkörper eingesetzt und mit dem Deckel verschlossen. Der Reaktor wird zunächst bei Raumtemperatur für 30 min mit trockenem Stickstoff gespült. Unter inerter Atmosphäre erfolgt anschließend die Aufheizung des Reaktors mit einer konstanten Heizrate von 10 K min⁻¹ auf 550 °C. Der Stickstoffstrom wird gegen synthetische Luft (20 % (L L⁻¹) Sauerstoff in Stickstoff) ersetzt und der Katalysator für 120 Minuten aktiviert. Nach Ablauf der Aktivierung wird der Reaktor 60 min mit trockenem Stickstoff frei von Sauerstoff gespült. Im Anschluss erfolgt die Abkühlung auf die Reaktionstemperatur des durchzuführenden Versuchs. Nachdem sich die Temperatur eingestellt hat, wird der Hahn am Reaktorausgang geschlossen und der Druck in der Versuchsanlage auf etwa 5 bar erhöht. Nun werden alle restlichen Absperrorgane geschlossen und der Versuch gestartet.

Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit bei der Vorbehandlung wurde die Aktivierung im späteren Teil der Arbeit automatisch durchgeführt. Eine ebenfalls unter LabVIEW erstellte Applikation (siehe Abbildung 5-1) dient zur Betätigung der entsprechenden Magnetventile für Stickstoff, synthetische Luft und Druckluft zur Kühlung nach einem vorgegebenen zeitlichen Ablauf. Durch Eingabe identischer Ablaufprogramme in der Steuerapplikation und dem Temperaturprogramm im Prozessregler für die Reaktorbeheizung sowie durch zeitgleiches Starten der Programme beider Komponenten gelingt es so, die Programmausführungen miteinander zu synchronisieren.

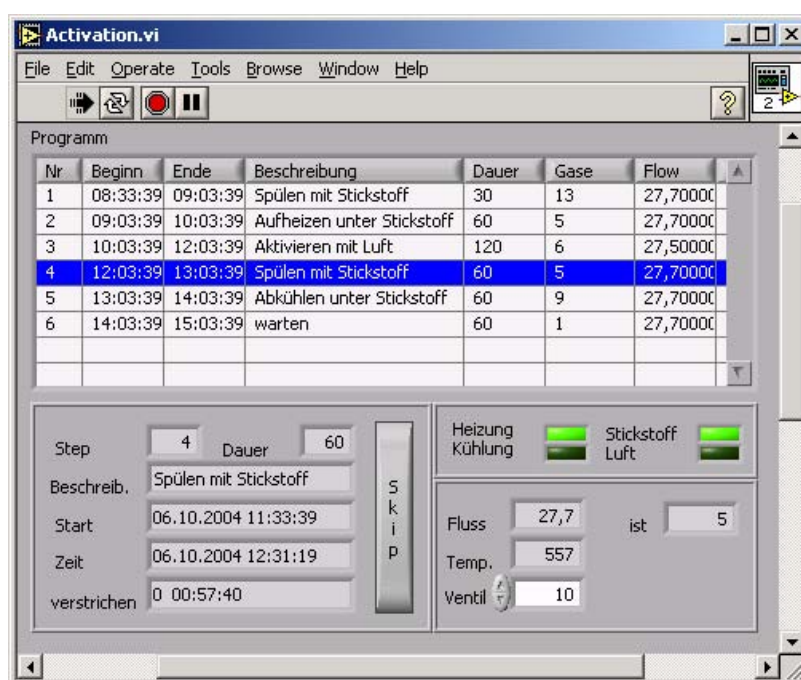


Abbildung 5-1: Screenshot der Applikation zur automatischen Vorbehandlung.

Zum Starten eines Versuchs nach vorheriger Aktivierung wird zunächst das Magnetventil und die Kugelhähne in der Zuleitung zum Reaktor geöffnet und dieser mit dem maximal möglichen Volumenstrom der Pumpe von $999 \mu\text{L min}^{-1}$ mit den Edukten befüllt. Bei einem merklichen Anstieg des Drucks werden die restlichen Kugelhähne am Ausgang des Reaktors geöffnet und die automatische Druckregelung aktiviert. Erreicht der Anlagendruck den geplanten Sollwert kann die Fördermenge der Pumpe auf den geplanten Volumenstrom reduziert werden.

Als Reaktionsbedingungen für die nachfolgenden Versuche wurden, falls nicht anders angegeben, die selbst festgesetzten Standardbedingungen mit einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 40 bar eingestellt. Diese Bedingungen wurden gewählt, um zum einen durch den hohen Druck die vollständige Löslichkeit des entstehenden Ethens im Reaktorausstrag und zum anderen durch die erhöhte Temperatur eine ausreichende Geschwindigkeit der Desaktivierung zu erzielen und somit durch Katalysatorstandzeiten von maximal 2 Tagen eine praktikable Versuchsdurchführung zu gewährleisten. Die Versuchsreihen wurden immer mit dem gleichen Katalysator durchgeführt, d.h. der Katalysator wurde bei den Experimenten einer Versuchsreihe wiederholt eingesetzt und immer erst nach Beendigung der Versuchsreihe bzw. zu Beginn einer neuen gewechselt. Die Experimente einer Versuchsreihe wurden, falls nicht anders angegeben, immer mit der gleichen Katalysatorbelastung von $10 \text{ g g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$

durchgeführt. Zu Beginn und zum Abschluss jeder Versuchsreihe wurden bei 80 °C und 40 bar Referenzversuche durchgeführt, um irreversible Veränderungen am Katalysator feststellen zu können.

5.2 Der Katalysator

Als Katalysator für die unersuchte Metathese von 1-Buten zu Ethen und 3-Hexen kam eine Probe eines industriellen Katalysators der BASF AG (Charge 84325) zum Einsatz. Der Katalysator besteht formal aus 9 bis 10 % (g g^{-1}) Dirheniumheptoxid (Re_2O_7) auf γ -Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) als Trägermaterial. Er wurde in Form zylinderförmiger Pellets mit etwa 4 mm Durchmesser und 10 mm Länge eingesetzt. Die spezifische Oberfläche nach BET beträgt nach Angaben des Herstellers (BASF AG) $206 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Das gesamte Porenvolumen des Katalysators beläuft sich auf $0,65 \text{ mL g}^{-1}$ bei einem mittleren Porendurchmesser von $0,0125 \mu\text{m}$ (ebenfalls durch Stickstoffsorption bestimmt).

Zum Vergleich des industriellen Katalysators mit selbst präparierten Katalysatoren wurden ausgehend von dem identischen Trägermaterial des industriellen Kontaktes eigene Katalysatoren hergestellt. Entsprechend der exponentiellen Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators vom Rheniumgehalt (siehe Abschnitt 3.4.5) wurde bei dem präparierten Katalysator die Rheniumbeladung deutlich höher gewählt.

Dazu wurden 1998 mg des Trägermaterials mit 967 mg perreniger Säure (wässrige Lösung mit 76,5 % (g g^{-1}) Re_2O_7 entsprechend 2,95 mmol) und 3,5 mL vollentsalztem Wasser imprägniert und 16 Stunden gerührt. Anschließend wurde die restliche Flüssigkeit im Vakuum entfernt und der Precursor für 24 Stunden bei 120 °C getrocknet. Die Katalysatorvorstufe wurde danach in den Reaktor eingesetzt und direkt in der Versuchsanlage für 2 Stunden bei 550 °C unter synthetischer Luft kalziniert (vgl. Vorbehandlung im Abschnitt 5.1).

Die Rheniumgehalte der Katalysatoren wurde nach Aufschluss mit konzentrierter Salzsäure mittels Induktiv Gekoppeltem Plasma (ICP-ES) bestimmt. Sie betrugen für den industriellen Katalysator im Mittel 6,9 % (g g^{-1}) Rhenium (oder 9,0 % bezogen auf Re_2O_7) und für den selbst präparierten Katalysator vor der Kalzinierung 19,2 % Rhenium (bzw. 24,7 % Re_2O_7). Wegen der in Abschnitt 3.4.4 beschriebenen maximalen Rheniumbeladung ist zu erwarten, dass sich bei der Kalzinierung der überschüssige Anteil des Aktivmaterials durch Sublimation verringert.

5.3 Durchgeführte Versuche

Die nachfolgende Tabelle 5-1 gibt eine Übersicht über die durchgeführten kinetischen Versuche und die dabei variierten Parameter. Die Einzelheiten zu den verschiedenen Versuchsreihen werden in den angegebenen Unterkapiteln besprochen.

Tabelle 5-1: Übersicht über die durchgeführten Versuche.

Feed	Temp. / °C	Druck / bar	Einfluss	Abschnitt
1-Buten	40-180	40	Temperatur	5.5.4
überkrit. 1-Buten	160-180	80-100	überkrit. Reaktionsführung	5.5.5
10-90 % 1-Buten	80	40	Verdünnung mit n-Pentan	5.5.6
1-Penten	80	40	Vergleich mit 1-Penten	5.5.8.2
2-Penten	80-120	40	Vergleich mit 2-Penten	5.5.8.3
1-Hexen	40-140	40	Vergleich mit 1-Hexen	5.5.8.4
1-Buten	80	40	1,3-Butadien	5.5.9.2
1-Buten	80	40	1,2-Butadien	5.5.9.1
1-Buten	80	40	Wasser	5.5.10
1-Buten	80	40	Wasserstoff	5.5.11
1-Buten	80	40	Sauerstoff	5.5.12
1-Buten	80	40	Kohlenmonoxid	5.5.13
1-Buten	80	40	Kohlendioxid	5.5.14
1-Buten	80	40	Pyridin	5.5.15
1-Buten	80	40	Radikalinhibitor (PTZ)	5.5.16
1-Buten	80	40	Ethen	5.5.17
1-Buten	80	40	Katalysator	5.5.18
1-Buten	80	40	Verweilzeit und Belastung	5.5.6.1
1-Buten	80	40	Verweilzeit	5.5.6.2
1-Buten	80	40	Belastung	5.5.6.3

Zudem wurde das Verweilzeitverhalten der Versuchsanlage bestimmt (Abschnitt 5.4.1), Blindversuche ohne Katalysator durchgeführt und (Abschnitt 5.4.2 und 5.4.3), zum Vergleich der Desaktivierungsgeschwindigkeit des industriellen Katalysators mit einem selbst präparierten, eigene Katalysatoren hergestellt (Abschnitt 5.2).

5.4 Voruntersuchungen

5.4.1 Bestimmung des Verweilzeitverhalten der Versuchsanlage

Der Kenntnis des Verweilzeitverhaltens eines chemischen Reaktors und der gesamten Versuchsanlage bis zur Analytik kommt bei der Berechnung und Auswertung kinetischer Daten besondere Bedeutung zu. Sie ermöglicht die Separation der kinetischen Vorgänge von den, durch die Hydrodynamik überlagerten, experimentell zugänglichen Messwerten. Die Bestimmung der Verweilzeitcharakteristik kann sowohl durch Stoß- als auch durch Verdrängungsmarkierung erfolgen^[Vog02].

Hier wurde zunächst in Vorversuchen das Verweilzeitverhalten durch Stoßmarkierung von Natriumchloridlösung in Wasser als Lösungsmittel untersucht. Die Bestimmung der Konzentration an Markierungssubstanz erfolgte über Leitfähigkeitsmessungen. Der Reaktorausstrag wurde dazu durch eine Leitfähigkeitsmesszelle geführt und die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit mittels eines Konduktometers (Typ LF 537, Hersteller WTW GmbH) gemessen. Aus den ermittelten Leitfähigkeiten der Lösung sind die Konzentration der Markierungssubstanz c_M und damit auch die Verweilzeitverteilung $E(t)$ der eingeschlossenen Volumenelemente zugänglich:

$$E(t) = \frac{\dot{V} \cdot c_M(t)}{n_M} = \frac{V_R \cdot c_M(t)}{\tau \cdot n_M} . \quad (\text{Gleichung 5-1})$$

Aus der experimentellen Verweilzeitverteilung $E(t)$ erhält man die Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ durch Integration:

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt . \quad (\text{Gleichung 5-2})$$

Zur genaueren Bestimmung des Verweilzeitverhaltens und zur besseren Vergleichbarkeit mit den experimentellen Daten aus den kinetischen Untersuchungen wurden weitere Versuche zur Verweilzeitcharakteristik mit einem hydrodynamisch ähnlichen System durchgeführt. Wegen der erforderlichen höheren Zeitauflösung für die Verweilzeituntersuchungen konnten die Proben nicht mit dem angebundenen online-Gaschromatographen analysiert werden. Sie mussten daher aufgefangen und erst im Anschluss an die Verdrängungsmarkierung analysiert werden. Daher konnte die Untersuchung durch den hohen Dampfdruck des Flüssiggases nicht

mit 1-Buten durchgeführt werden, welches in den kinetischen Untersuchungen hauptsächlich als Edukt eingesetzt wurde. Aufgrund der hydrodynamischen Ähnlichkeit (siehe Tabelle 5-2) zum 1-Buten wurde das nächste Homologe 1-Penten als Lösungsmittel verwendet.

Tabelle 5-2: Stoffdaten von Lösungsmitteln zur Messung der Verweilzeitverteilung und deren relative Abweichung von 1-Buten (berechnet für 80 °C und 40 bar)^[Flu04].

Substanz	Dichte / g cm ⁻³	Viskosität / 10 ⁻⁴ Pa s
1-Buten	0,508 (0,0 %)	0,98 (0,0 %)
1-Penten ^[Asp04]	0,571 (12,4 %)	1,33 (35,7 %)
1-Hexen	0,629 (23,8 %)	1,97 (100,8 %)
n-Pentan	0,571 (12,4 %)	1,50 (52,9 %)
n-Hexan	0,609 (19,7 %)	1,90 (93,7 %)
Wasser	0,944 (85,9 %)	3,66 (272,7 %)

Die beiden durchgeführten Varianten der Untersuchung des Verweilzeitverhaltens sind in Tabelle 5-3 nochmals gegenübergestellt.

Tabelle 5-3: Eingesetzte Methoden zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens.

Methode	Marker	Lösungsmittel	Analytik
Stoßmarkierung	Natriumchlorid	Wasser	Leitfähigkeit
Verdrängungsmarkierung	1-Hexen	1-Penten	GC-FID

Die Ergebnisse zu beiden Varianten der Bestimmung des Verweilzeitverhaltens finden sich in den Abschnitten 5.4.1.1 und 5.4.1.2.

5.4.1.1 Stoßmarkierung mit Natriumchlorid in Wasser

Für den Vorversuch wurden dem Feed bei einem Volumenstrom von 800 µL min⁻¹ am Eingang des Reaktors 10 µL einer Lösung mit 1 mol L⁻¹ Natriumchlorid zudosiert und die elektrische Leitfähigkeit des Reaktorausstrags bestimmt.

Die Verweilzeitverteilung und die durch numerische Integration erhaltene normierte Summenkurve aus dem Stoßmarkierungsexperiment mit Natriumchlorid in wässriger Phase sind in Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3 dargestellt.

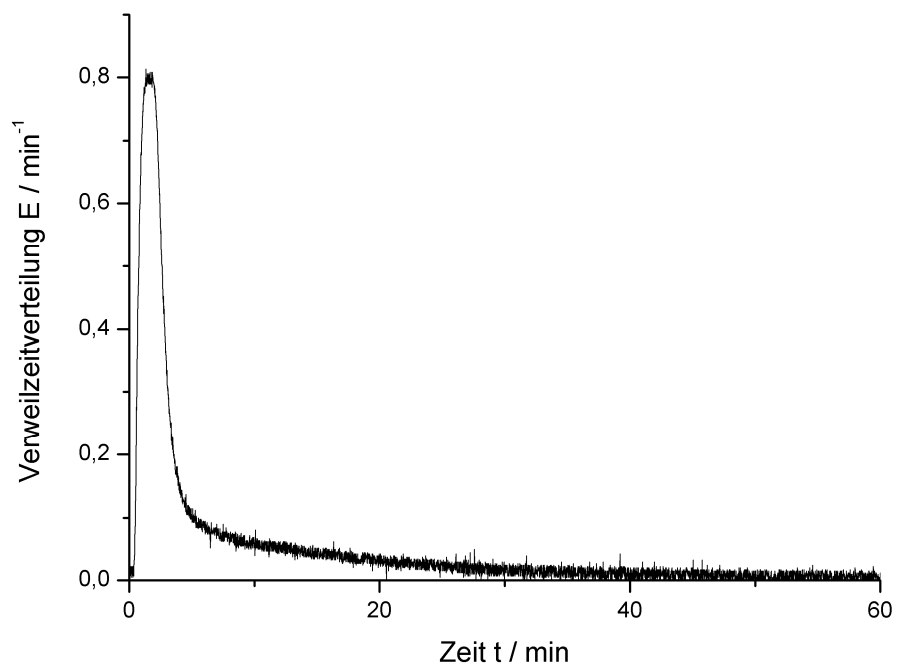


Abbildung 5-2: Verweilzeitverteilung durch Stoßmarkierung mit Natriumchlorid.

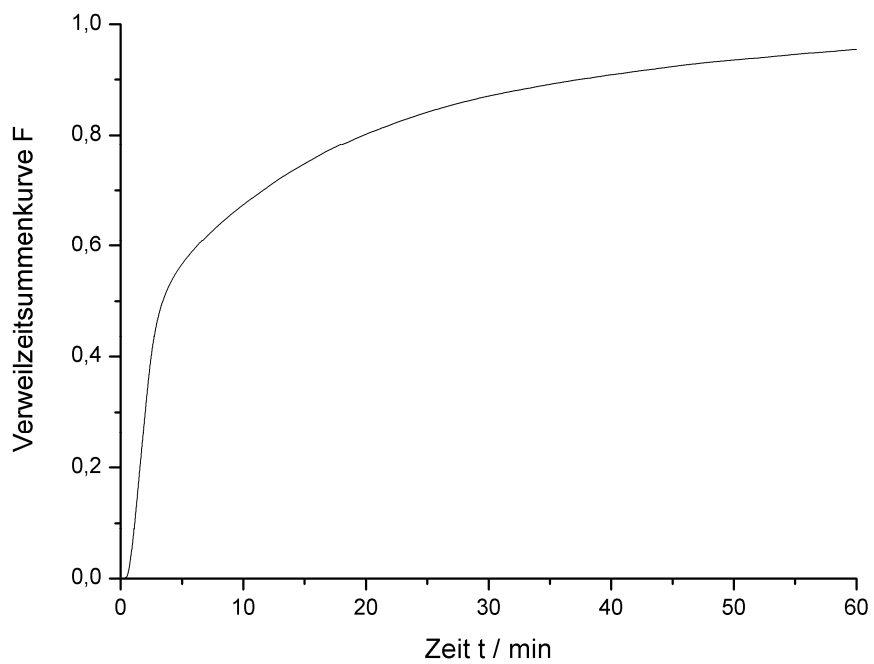


Abbildung 5-3: Verweilzeitsummenkurve durch Stoßmarkierung mit Natriumchlorid.

Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse erfolgte nach dem Dispersionsmodell durch Anpassung der gemessenen Leitfähigkeiten an die, aus dem Modell abgeleitete, theoretische Verweilzeitsummenkurve F:

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{Bo} \cdot (1 - \theta)}{2\sqrt{\theta}} \right) \right]. \quad (\text{Gleichung 5-3})$$

Dabei stellt θ die dimensionslose relative Verweilzeit (der Quotient aus der Zeit t und der mittleren Verweilzeit τ) und Bo die dimensionslose Bodensteinzahl dar:

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (\text{Gleichung 5-4})$$

$$Bo = \frac{u_x \cdot L}{D_{ax}}. \quad (\text{Gleichung 5-5})$$

Die Anpassung der experimentellen Daten an das Modell liefert letztendlich die beiden Modellparameter Bodensteinzahl (Bo) und die mittlere Verweilzeit (τ). Für das Experiment mit einem Volumenstrom von $800 \mu\text{L min}^{-1}$ wurde eine Bodensteinzahl von 0,54 bei einer mittleren Verweilzeit von 270 Sekunden, beziehungsweise 4,49 Minuten, ermittelt. Die kleine Bodensteinzahl spricht erwartungsgemäß für ein Rührkessel-ähnliches Verhalten des Reaktors.

5.4.1.2 Verdrängungsmarkierung mit 1-Hexen in 1-Penten

Nach den Vorversuchen zur Verweilzeitverteilung mit Wasser und Natriumchlorid als Markierungssubstanz wurden aufgrund der hydrodynamischen Ähnlichkeit zwischen 1-Penten und 1-Buten weitere Versuche zum Verweilzeitverhalten durchgeführt.

Der Reaktor wurde zunächst mit reinem 1-Penten unter reaktionsähnlichen Betriebsbedingungen (80°C und 40 bar, fünf Pellets aus inertem Polytetrafluorethylen) befüllt. Anschließend erfolgte eine Verdrängung der Reaktorinhaltes mit $500 \mu\text{L min}^{-1}$ 20 % (g g^{-1}) 1-Hexen in 1-Penten. Aufgrund der geringeren zeitlichen Auflösung der gaschromatographischen Analyse wurde ein geringerer Volumenstrom als im vorherigen Abschnitt gewählt. Im Abstand von 30 Sekunden wurden von dem Reaktorausstrag etwa $200 \mu\text{L}$ in kleinen GC-Probenflaschen mit jeweils $800 \mu\text{L}$ n-Heptan aufgefangen und zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten sofort verschlossen und auf 2°C gekühlt. Die

Proben wurden anschließend *ex situ* gaschromatographisch analysiert. Durch die Verdrängungsmarkierung ist in diesem Fall die Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ direkt aus den Konzentrationen der Markierungssubstanz c_M zugänglich:

$$F(t) = \frac{c_M(t)}{c_{M,0}}, \text{ wobei} \quad (\text{Gleichung 5-6})$$

$$c_M(t) \propto \frac{a_{\text{Hexen}}(t)}{a_{\text{Hexen}}(t) + a_{\text{Penten}}(t)}. \quad (\text{Gleichung 5-7})$$

Aus dem Verhältnis der Peakflächen a_i in den aufgezeichneten Chromatogrammen ist die Verweilzeitsummenverteilung $F(t)$ für Mischungen von Substanzen mit gleichen Responsefaktoren (siehe Abschnitt 4.1.4) auch ohne vorherige Kalibrierung zugänglich. Die zuvor normierten Flächenanteile der Peaks der Markierungssubstanz 1-Hexen während der Verdrängungsmarkierung bei 80 °C und 40 bar sind in Abbildung 5-4 dargestellt.

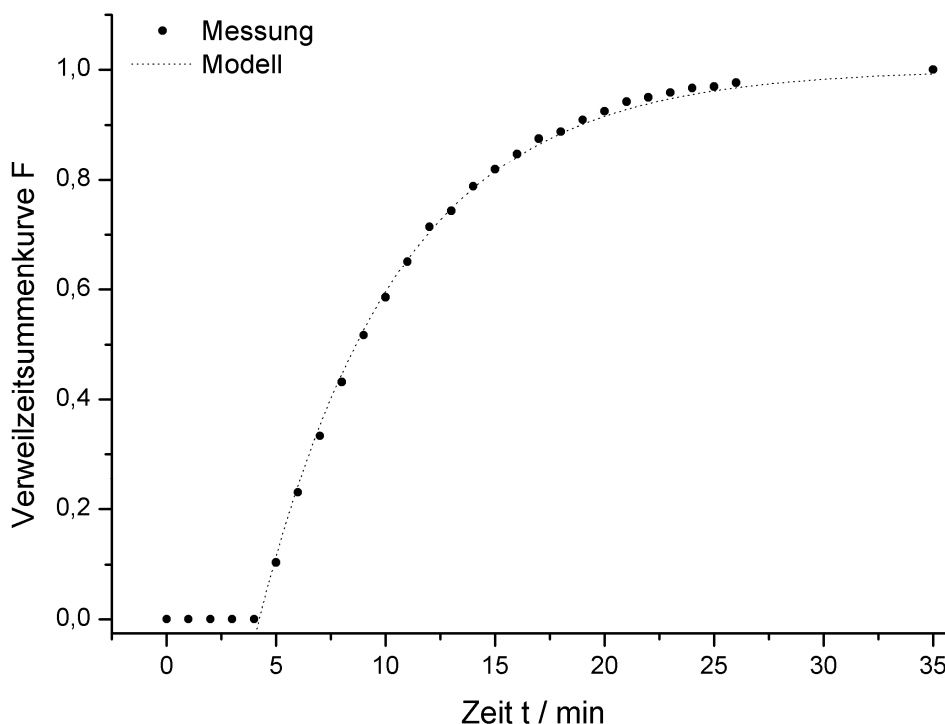


Abbildung 5-4: Normierte Anteile der Peakflächen von 1-Hexen bei Verdrängungsmarkierung.

Aufgrund der Erkenntnisse aus den Voruntersuchungen mit Wasser und dem Kurvenverlauf in Abbildung 5-4 wurden die Ergebnisse dieser Untersuchung an das Modell eines idealen Rührkessels (CSTR) mit der Verweilzeit τ und einer Totzeit t_{tot} angepasst:

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t - t_{\text{tot}}}{\tau}\right). \quad (\text{Gleichung 5-8})$$

Die Anpassung an das Reaktormodell zeigt eine gute Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten (Abbildung 5-4, gepunktete Kurve). Es ergibt sich eine mittlere Verweilzeit von 6,37 Minuten bei einer Totzeit von 4,23 Minuten.

Zur Validierung der ermittelten Zeiten wurden die bei der Untersuchung eingeschlossenen Volumenelemente identifiziert (siehe Abbildung 5-5) und anhand ihrer geometrischen Abmessungen (Innendurchmesser d und Länge l) quantifiziert (Tabelle 5-4).

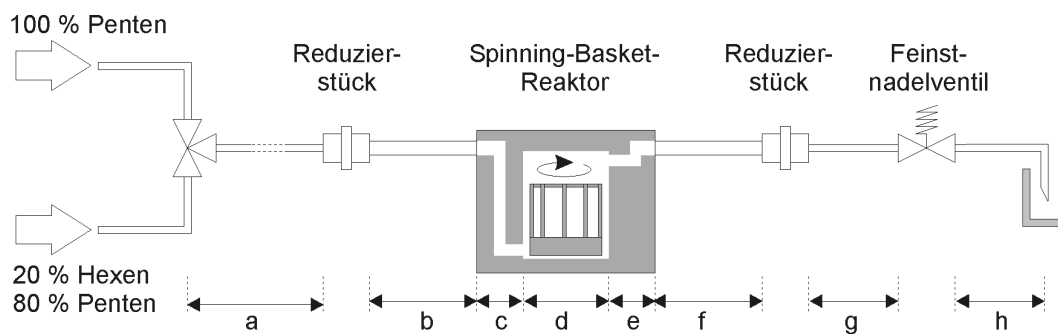


Abbildung 5-5: Die bei der Bestimmung des Verweilzeitverhaltens beitragenden Volumina (s. Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4: Volumenbeiträge zur Verweilzeit (siehe auch Abbildung 5-5).

Abschnitt	Beitrag	Abmessungen	Volumen
d	Reaktionsraum	abzüglich Rührer und Pellets	3210 μL
a	Rohrleitung $1/16$ Zoll	($d = 1 \text{ mm}$, $l = 815 \text{ mm}$)	640 μL
b	Rohrleitung $1/8$ Zoll	($d = 2 \text{ mm}$, $l = 70 \text{ mm}$)	220 μL
c	Kanalsystem	($d = 3 \text{ mm}$, $l = 50 \text{ mm}$)	353 μL
e	Kanalsystem	($d = 3 \text{ mm}$, $l = 22 \text{ mm}$)	156 μL
f	Rohrleitung $1/8$ Zoll	($d = 2 \text{ mm}$, $l = 70 \text{ mm}$)	219 μL
g	Rohrleitung $1/16$ Zoll	($d = 1 \text{ mm}$, $l = 250 \text{ mm}$)	196 μL
h	Rohrleitung $1/16$ Zoll	($d = 1 \text{ mm}$, $l = 260 \text{ mm}$)	204 μL

Aus den ermittelten Volumina V_i sind unter Einbeziehung des geförderten Volumenstroms \dot{V} von 500 uL min^{-1} die Verweilzeiten der einzelnen Volumenelemente τ_i zugänglich:

$$\tau_i = \frac{V_i}{\dot{V}}. \quad (\text{Gleichung 5-9})$$

Die berechneten Zeiten sind zusammen mit den experimentell ermittelten Verweilzeiten in Tabelle 5-5 dargestellt.

Tabelle 5-5: Vergleichende Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Verweilzeiten.

Abschnitt	Volumen	berechnete VWZ	gemessene VWZ
Reaktor	3210 μL	6,4 min	6,4 min
Leitungssystem	1988 μL	4,0 min	4,2 min

Die gemessenen Verweilzeiten stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den berechneten Werten überein. Der verwendete Spinning-Basket-Reaktor zeigt die Verweilzeitcharakteristik eines idealen Rührkessels, die Rohrleitungen am Ein- und Ausgang des Reaktors bewirken lediglich das Auftreten einer Totzeit gegenüber dem idealisierten Modell.

Die Ergebnisse weisen allerdings Abweichungen hinsichtlich der Idealität des untersuchten Reaktors zu den Vorversuchen mit Wasser als Lösungsmittel bei annähernd gleichem bestimmten Reaktorvolumen auf und verdeutlichen dadurch den Einfluss des Fluids auf die messbare Verweilzeitcharakteristik respektive die Wichtigkeit der Verwendung gleicher oder hydrodynamisch ähnlicher Fluide bei Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten chemischer Reaktoren.

5.4.2 Blindversuche mit leerem Reaktor

Um eine eventuelle Verfälschung der Ergebnisse durch Reaktionen am Reaktormaterial und dem Katalysatorträger zu erfassen, wurden vor den katalytischen Umsetzungen zunächst bei verschiedenen Temperaturen Blindversuche mit leerem Reaktor und identischem aber unbeladenem Trägermaterial der späteren Katalysatoren durchgeführt.

Zunächst wurde durch Messungen ohne Katalysator ein eventueller katalytischer Effekt des Reaktorwerkstoffs (Edelstahl, Werkstoffnummer 1.4301) durch einen Versuch mit leerem Reaktor eruiert. Zudem ist prinzipiell auch ein Kontakt mit dem magnetischen Werkstoff des Rührkorbs (Magnetlegierung AlNiCo) und dem eingebauten Thermoelement (Typ K aus NiCr-Ni) möglich, deren katalytischer Einfluss ebenfalls vorerst nicht ausgeschlossen werden konnte.

Dazu erfolgte ein Blindversuch mit 1-Buten unter reaktionsrelevanten Bedingungen, jedoch ohne katalytisch aktives Material. Dabei konnte im untersuchten Temperaturintervall von 80 bis 200 °C keinerlei Aktivität des Reaktormaterials oder der Werkstoffe der übrigen Reaktorbestandteile (s.o.) hinsichtlich der Alkenmetathese oder der parallelen Isomerisierung festgestellt werden. Bis zu einer Temperatur von 200 °C waren keine Produkte aus einer der beiden Reaktionen in signifikantem Umfang detektierbar.

5.4.3 Blindversuche mit reinem Trägermaterial

Als Fortführung der Voruntersuchungen im vorherigen Abschnitt wurde nun das unbeladene Trägermaterial Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) der im weiteren Verlauf verwendeten Katalysatoren mit dem Edukt 1-Buten in Kontakt gebracht. Es sollte zum einen wiederum der katalytische Einfluss des Materials bezüglich der untersuchten Metathese und zum anderen das Ausmaß der, laut Literatur erst bei deutlich höherer Temperatur einsetzenden^[Eng82], Isomerisierung des 1-Butens zu den beiden isomeren 2-Butenen an dem spezifischen Trägermaterial untersucht werden.

Dazu wurden die Katalysatorträger (ebenfalls in Form von Pellets) in getrennten Versuchen sowohl ohne als auch mit vorheriger Aktivierung eingesetzt. Die Isomerisierungsreaktion wurde in beiden Fällen bei einem konstanten Druck von 40 bar und Temperaturen von 80, 120, 140, 160, 180 und 200 °C sowie bei konstanten Betriebsbedingungen von 170 bzw. 200 °C und 40 bar über einen längeren Zeitraum vermessen.

5.4.3.1 Blindversuche mit reinem Trägermaterial ohne Aktivierung

Auch bei den Blindversuchen mit dem Trägermaterial der eingesetzten Katalysatoren konnte keinerlei Aktivität bezüglich der zu untersuchenden Metathese festgestellt werden. Es werden weder Ethen, noch die beiden isomeren 3-Hexene gaschromatographisch nachgewiesen. Das Trägermaterial zeigt allerdings ab etwa 160 °C eine deutliche Aktivität bezüglich der Isomerisierung des 1-Butens zu den beiden isomeren 2-Butenen. Der Temperaturverlauf der Ausbeute beider Isomere kann Abbildung 5-6 entnommen werden.

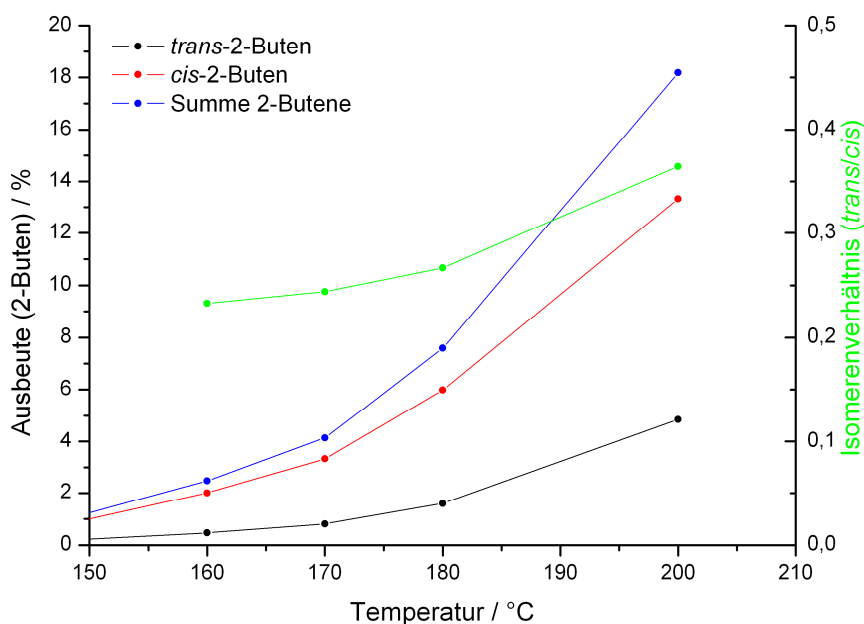


Abbildung 5-6: Temperaturabhängigkeit der Isomerisierung an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (40 bar).

Die Ausbeuten der beiden 2-Butene steigen im untersuchten Intervall gleichermaßen mit der Temperatur an und erreichen bei 200 °C eine Gesamtausbeute (für beide) Isomere von 18 %. Die Bildung des *cis*-Isomers ist gegenüber der des *trans*-Isomers favorisiert, jedoch steigt das Isomerenverhältnis (*trans/cis*) mit steigender Temperatur deutlich an. Der zeitliche Verlauf der Ausbeuten beider 2-Butene ist in Abbildung 5-7 dargestellt. Die Aktivität des Trägermaterials bezüglich der Isomerisierung nimmt mit der Zeit geringfügig zu.

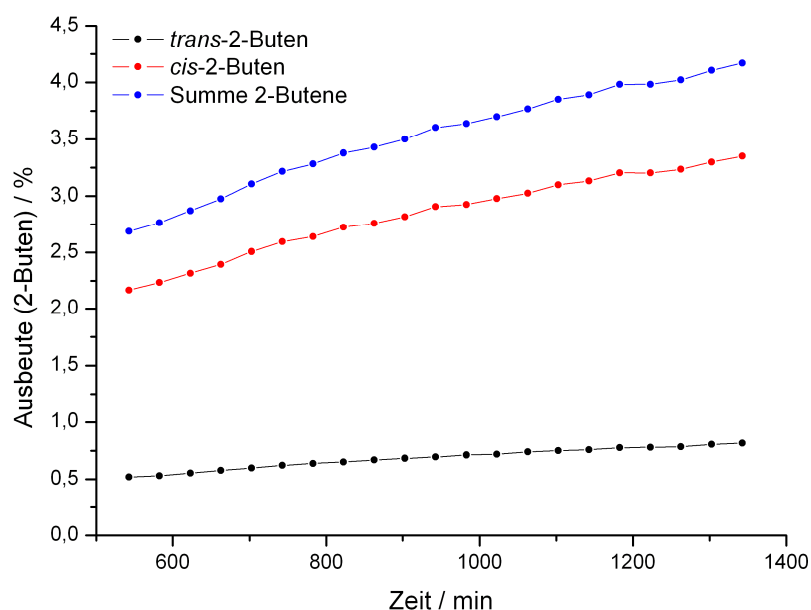


Abbildung 5-7: Zeitliche Änderung der Isomerisierung an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (170 °C, 40 bar).

5.4.3.2 Blindversuche mit reinem Trägermaterial mit Aktivierung

Analog den Untersuchungen im vorherigen Abschnitt wurden Blindversuche mit zuvor aktiviertem Trägermaterial durchgeführt. Auch bei den Experimenten mit aktiviertem Trägermaterial können ebenfalls keinerlei Produkte der Metathesereaktion nachgewiesen werden. Die Ausbeuten der beiden Isomere des 2-Butens in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur können Abbildung 5-8 entnommen werden.

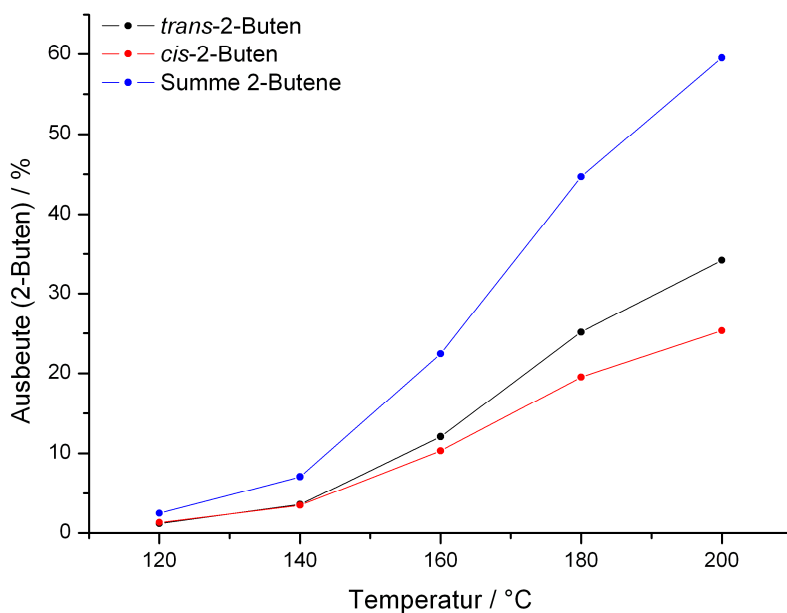


Abbildung 5-8: Temperaturabhängigkeit der Isomerisierung an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (bei 40 bar).

Das aktivierte Trägermaterial zeigt, bei analogem Temperaturverlauf, eine deutlich höhere Aktivität zur Isomerisierung des 1-Butens. Die Gesamtausbeute für beide Isomere des 2-Butens steigt im untersuchten Temperaturintervall von etwa 2,5 % bei 120 °C auf fast 60 % bei 200 °C. Hierbei wird das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomer im Überschuss gebildet. Das Isomerenverhältnis ist, verglichen mit dem unaktivierten Trägermaterial, etwa um den Faktor 4 größer. Dabei zeigt das Isomerenverhältnis (*trans/cis*) trotzdem einen weitestgehend ähnlichen Temperaturverlauf (siehe Abbildung 5-9). Bei den in dieser Arbeit gewählten Referenzbedingungen von 80 °C und 40 bar kann, wie schon im vorherigen Abschnitt gezeigt, keine Aktivität hinsichtlich der Isomerisierung festgestellt werden.

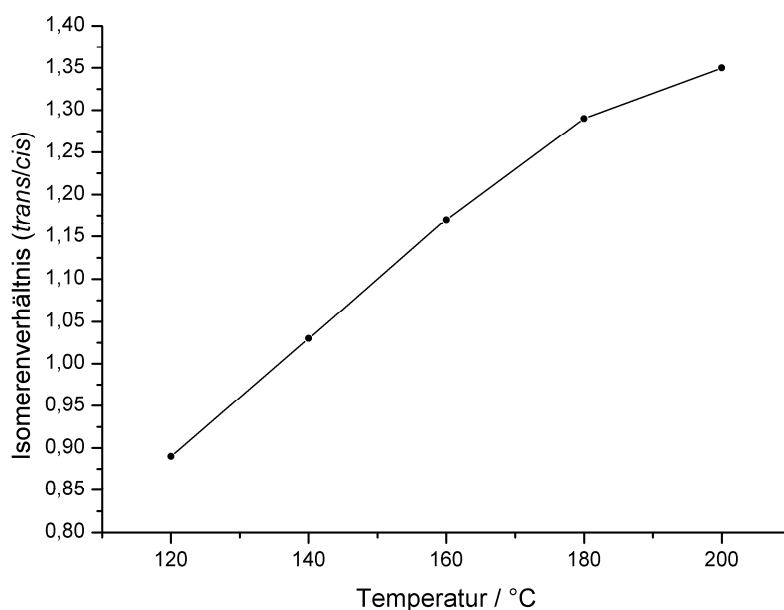


Abbildung 5-9: Isomerenverhältnis der beiden 2-Butene (an γ - Al_2O_3 , 40 bar).

Die Ausbeute der Isomerisierungsprodukte nimmt auch an aktiviertem Trägermaterial mit der Zeit zu. Der zeitliche Verlauf der Ausbeuten beider Butenisomere bei einer Umsetzung bei 200 °C und 40 bar kann Abbildung 5-10 entnommen werden.

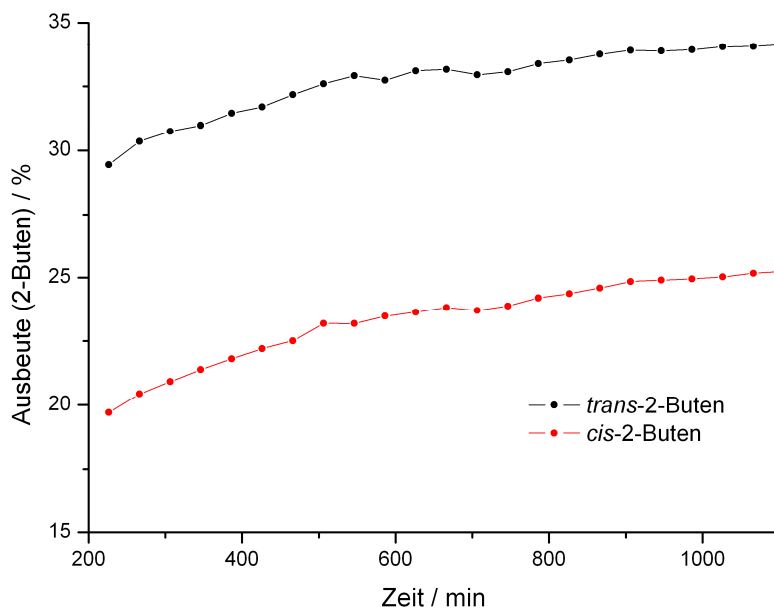


Abbildung 5-10: Zeitliche Änderung der Isomerisierung an γ - Al_2O_3 (200 °C, 40 bar).

Bei einem nahezu identischen zeitlichen Verlauf steigen die beiden Ausbeuten mit der Reaktionszeit kontinuierlich an. Die Steigerung beträgt im dargestellten Zeitintervall von 900 Minuten etwa 5 %.

5.5 Kinetische Untersuchungen

Aufgrund der höheren Ausbeute und der damit verbundenen besseren Detektierbarkeit sind bei den Ergebnissen der Versuchsreihen zur Metathese von 1-Buten, falls nicht anders angegeben, immer die Ausbeuten des Hauptproduktes *trans*-3-Hexen aufgeführt. Die Ausbeuten beider Isomere des 3-Hexens wurden zunächst nicht addiert, da es in vielen Fällen verfrüht zu einem Unterschreiten der Nachweisgrenze des *cis*-Isomers kam, welches sich ansonsten in einem Abknicken der summierten Kurve äußern würde.

5.5.1 Typischer Umsatzverlauf

Ein typischer zeitlicher Umsatzverlauf eines Experiments bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 40 bar ist in Abbildung 5-11 zu sehen.

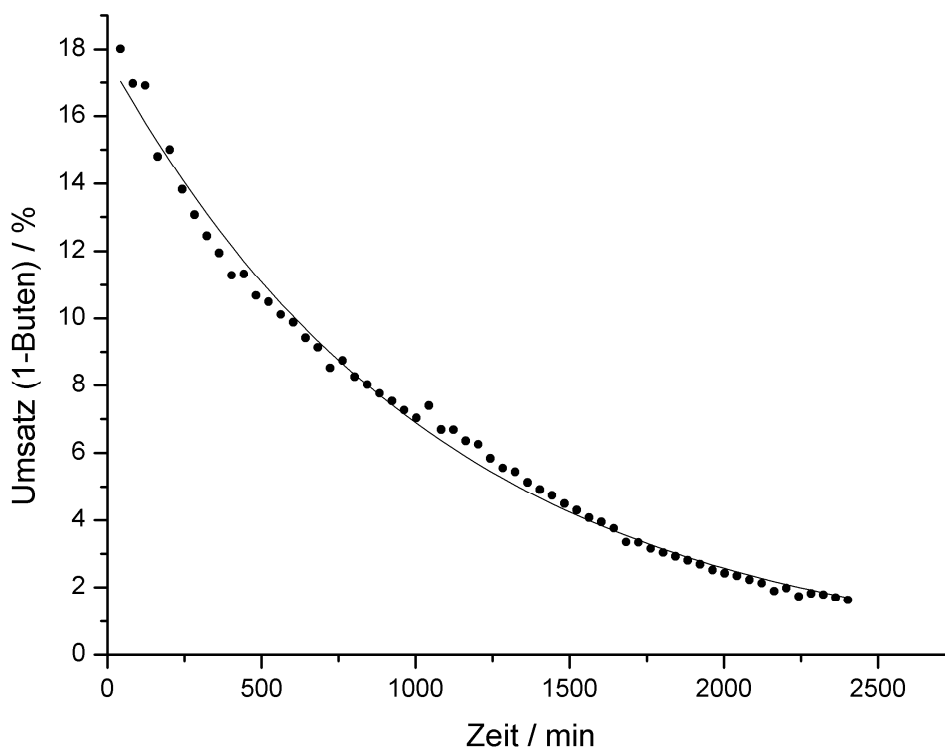


Abbildung 5-11: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes (exemplarisch, 80 °C, 40 bar).

Durch die Desaktivierung des Katalysators nimmt der Umsatz des Edukts 1-Buten mit der Zeit stetig ab. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes zeigt einen nahezu exponentiellen Abfall, der nach sehr langen Versuchsdauern zum vollständigen Stillstand der Reaktion führt.

5.5.2 Typische Ausbeuteverläufe

Die Ausbeuteverläufe der drei Hauptprodukte eines exemplarisch ausgewählten Experiments bei 80 °C und 40 bar sind in Abbildung 5-12 dargestellt.

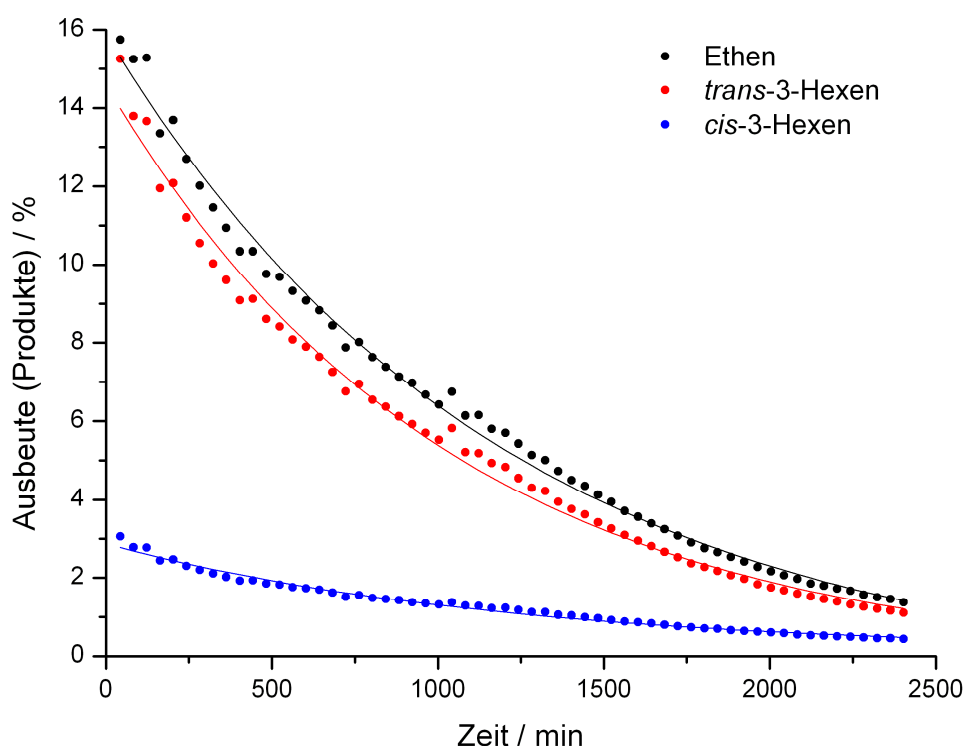


Abbildung 5-12: Zeitlicher Verlauf der Produktausbeuten (exemplarisch, 80 °C, 40 bar).

Analog zum Umsatz fallen auch die Produktausbeuten gleichermaßen mit der Standzeit des Katalysators ab. Von den beiden isomeren 3-Hexenen wird bevorzugt das trans-Isomer, mit einem anfänglichen Isomerenverhältnis (*trans/cis*) von etwa 4 bis 5, gebildet (siehe Selektivitäten im nächsten Abschnitt). Bei den Experimenten, die unter Abwesenheit von Nebenreaktionen verliefen, ist die Summe der Ausbeuten beider Isomere des 3-Hexens - im Rahmen der Messgenauigkeit - gleich der Ausbeute des Koppelproduktes Ethen. Durch die

bei der Mehrheit aller durchgeführten Versuche auftretenden Nebenreaktionen ist die Ausbeute des Ethens in der Regel allerdings etwas kleiner als die der 3-Hexene.

5.5.3 Typische Produktselektivitäten

Alkenmetathesen an Rheniumoxiddkatalysatoren verlaufen in der Regel bereits bei milden Reaktionsbedingungen mit großer Effizienz. Als Ergebnis der geringen notwendigen Temperaturen können Nebenreaktionen weitestgehend vermieden werden. So verläuft die Metathese von 1-Buten bei Temperaturen unterhalb von 50 °C nahezu unter Abwesenheit der Isomerisierung^[Eng82] mit Selektivitäten von annähernd 100 %.

Bei den gewählten Standardbedingungen von 80 °C und einem Druck von 40 bar entstehen bereits, in Abhängigkeit von den weiteren Reaktionsbedingungen und der Vorgeschichte des Katalysators, geringe Ausbeuten an Nebenprodukten über die Isomerisierung und die anschließenden Metathesen der Isomerisierungsprodukte. Die Ausbeuten an Nebenprodukten aus Metathesereaktionen unterliegen ebenfalls der Desaktivierung und betragen zu Beginn des Experiments typischerweise für Propen bis zu 2,5 %, für *trans*-2-Penten bis zu 0,9 % und für *cis*-2-Penten bis zu 0,3 % und verringern somit die Selektivitäten zu den Wunschprodukten.

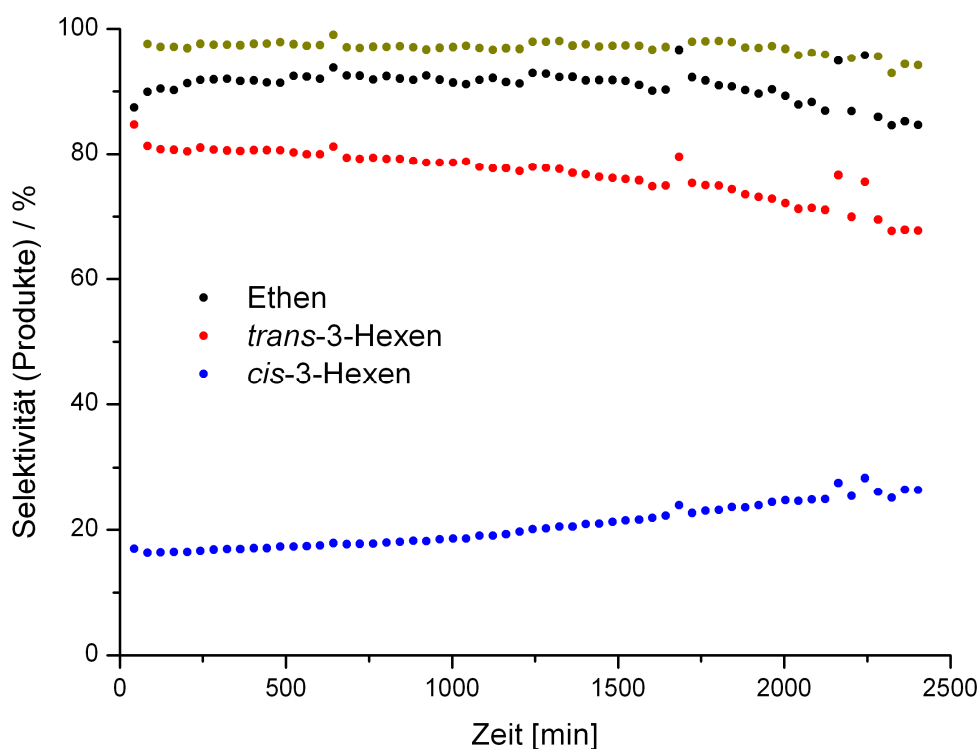


Abbildung 5-13: Zeitlicher Verlauf der Produktselektivitäten (exemplarisch, 80 °C, 40 bar).

Die Selektivitäten zu den Hauptprodukten Ethen und den 3-Hexenen bleiben über das dargestellte Zeitintervall annähernd konstant und liegen für beide 3-Hexene (Summe aus *cis*- und *trans*-Isomer) mit durchschnittlich 97,5 % nahe am theoretischen Maximum. Die Selektivität zu Ethen ist aufgrund von Nebenreaktionen (und wahrscheinlich auch durch systembedingte Ungenauigkeiten bei der Ethenbestimmung) mit durchschnittlich 91 % etwas kleiner. Während die Summe der Hexenisomere zeitlich konstant bleibt, verschiebt sich das Verhältnis der 3-Hexene zugunsten des *cis*-Isomers.

5.5.4 Temperaturabhängigkeit der Desaktivierung

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Desaktivierung wurde die Butenmetathese bei einem konstanten Druck von 40 bar und Temperaturen von 40, 80, 100, und 140 °C durchgeführt. Die Messung der Temperaturabhängigkeit erlaubt zudem die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desaktivierung (siehe Abschnitt 6.4.1). Ein Auszug der experimentellen Ergebnisse ist in Abbildung 5-14 dargestellt.

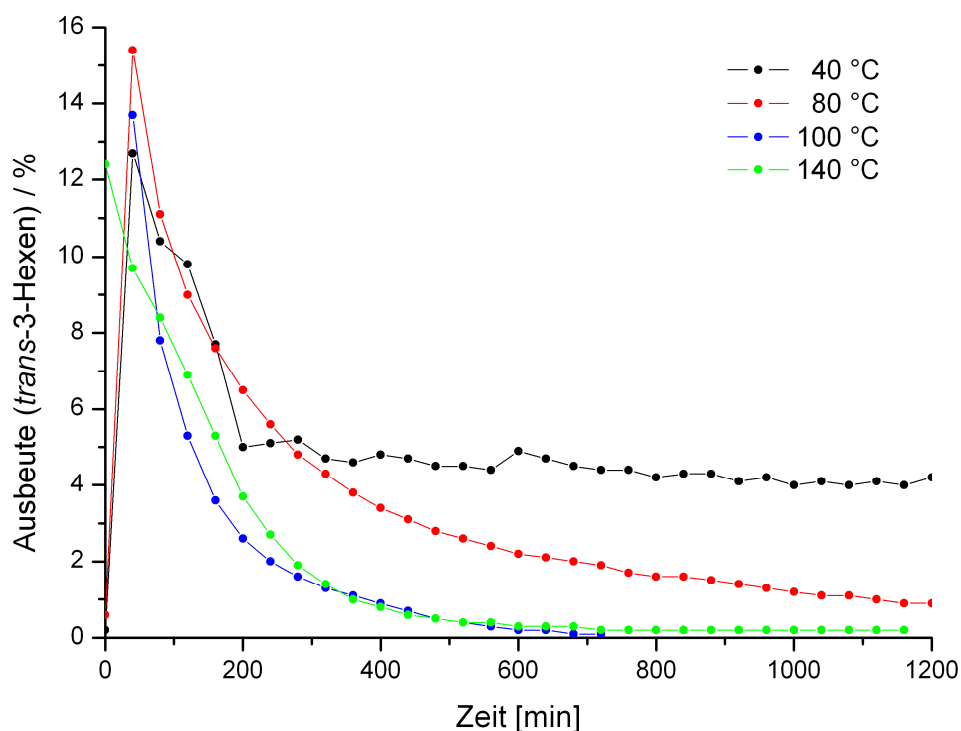


Abbildung 5-14: Zeitlicher Ausbeuteverlauf bei verschiedenen Temperaturen (40 bar).

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, nimmt die Geschwindigkeit der Desaktivierung mit steigender Reaktionstemperatur signifikant zu. Bei einer Temperatur von 40 °C bleibt die Ausbeute, nach einem anfänglichen Aktivitätsverlust, über einen längeren Zeitraum annähernd konstant bei 4 bis 5 %. Wird der ansonsten gleiche Versuch hingegen bei 100 oder 140 °C durchgeführt, kommt die Reaktion nach etwa 700 bis 800 Minuten nahezu vollständig zum Erliegen.

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, handelt es sich sowohl bei der Metathese als auch bei der Desaktivierung um aktivierte Prozesse. Die deutliche Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Aktivitätsabnahme von der Reaktionstemperatur bei ähnlichen initialen Ausbeuten lässt vermuten, dass die Desaktivierung eine höhere Aktivierungsenergie ausweist als die Metathese.

5.5.5 Desaktivierung unter überkritischen Reaktionsbedingungen

Als formale Fortführung der obigen Versuchsreihe zur Temperaturabhängigkeit der Desaktivierung erfolgte die experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeit des Aktivitätsabfalls unter überkritischen Bedingungen, also bei der Metathese von überkritischem 1-Buten.

Überkritische Fluide weisen zahlreiche Vorteile im Hinblick auf eine Verwendung als Reaktionsmedium für katalysierte chemische Synthesen auf^[Sub01] (siehe Abschnitt 3.3.3). Besonders das erhöhte Lösungsvermögen für unpolare Substanzen kann unter Umständen durch die Ablösung von Ablagerungen auf dem Katalysator zu einer Erhöhung der Katalysatorlebensdauer beitragen. Daher wurde die Selbstmetathese von 1-Buten bei Bedingungen oberhalb des kritischen Punktes der Reaktionsmischung durchgeführt, in der Hoffnung, die Desaktivierung dadurch vermeiden zu können.

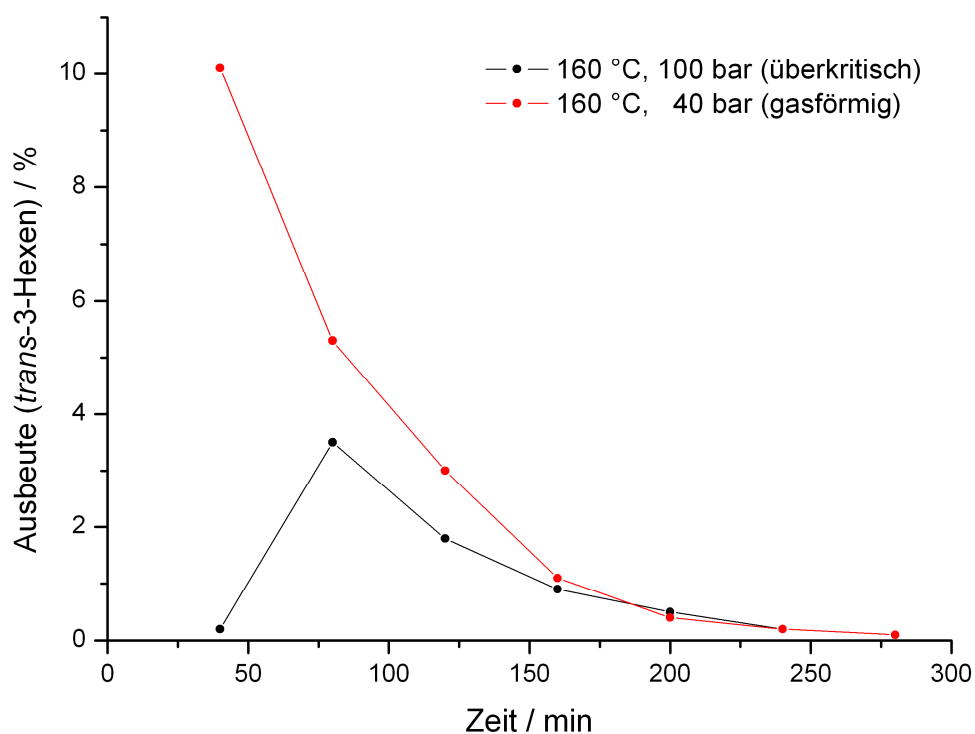
Da keine exakten Daten bezüglich des Phasenverhaltens dieses komplexen Reaktionssystems vorlagen, wurden Reaktionsbedingungen gewählt, die zumindest deutlich oberhalb des kritischen Punktes des Hauptbestandteils 1-Buten liegen (siehe Tabelle 5-6).

Tabelle 5-6: Kritische Daten der Komponenten des Reaktionssystems (1-Hexen statt 3-Hexen)^[Flu04].

Komponente	$T_{\text{krit}} / ^\circ\text{C}$	$p_{\text{krit}} / \text{bar}$	$\rho_{\text{krit}} / \text{g cm}^{-3}$	$V_{\text{krit}} / \text{L mol}^{-1}$
Ethen	9,4	50,1	0,214	0,1311
Propen	92,1	46,0	0,228	0,1846
1-Buten	146,4	40,2	0,233	0,2408
<i>trans</i> -2-Buten	155,5	41,0	0,236	0,2377
1-Hexen	230,9	32,1	0,237	0,3551

Die Versuche mit überkritischem 1-Buten wurden sowohl bei 180 °C und 80 bar als auch bei 160 °C und 100 bar durchgeführt.

Die zeitliche Veränderung der Ausbeute an *trans*-3-Hexen bei der Metathese von überkritischem 1-Buten bei 160 °C und 100 bar ist in Abbildung 5-15 zu sehen.

**Abbildung 5-15: Zeitlicher Ausbeuteverlauf bei der Metathese von überkritischem 1-Buten.**

Nach einem kurzen Einfahrverhalten zeigt sich beim Einsatz überkritischen Butens gemäß den Ergebnissen zur Temperaturabhängigkeit der deaktivierenden Reaktion (siehe Abschnitt 5.5.4) eine weitere Beschleunigung des Aktivitätsverlusts. Darüber hinaus ergibt sich kein

positiver Einfluss der überkritischen Betriebsweise auf die Stabilität des eingesetzten Katalysators.

Die Geschwindigkeit des Desaktivierungsvorgangs ist unter überkritischen Bedingungen sehr schnell im Vergleich zur zeitlichen Auflösung der Analytik. Auf eine weitergehende Auswertung der Ergebnisse wird daher verzichtet.

5.5.6 Einfluss von Verweilzeit und Katalysatorbelastung auf die Desaktivierung

Die Betriebsparameter Fördermenge, mittlere Verweilzeit, Katalysatormasse und Katalysatorbelastung einer chemischen Versuchsanlage sind miteinander verknüpft und können nicht unabhängig voneinander variiert werden. Daher wurde im Folgenden jeweils einer der drei letztgenannten Parameter konstant gehalten und durch Variation der Fördermenge die übrigen beeinflusst.

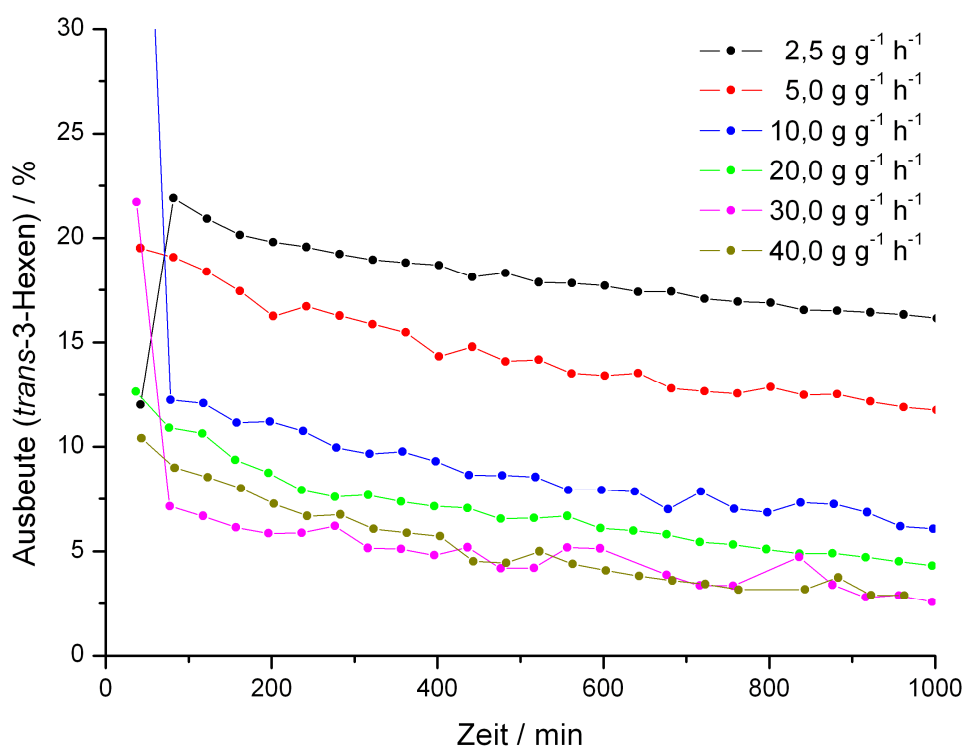
5.5.6.1 Konstante Katalysatormasse

Bei konstanter Katalysatormasse führt eine Steigerung der Fördermenge neben einer Erhöhung der Katalysatorbelastung auch zu einer Verringerung der mittleren Verweilzeit. Die Versuchsführung eignet sich allerdings, um den Einfluss der Desaktivierung durch Katalysatorgifte auf die gesamte messbare Desaktivierung zu untersuchen, da mit steigender Katalysatorbelastung auch mehr Gifte in den Reaktor gelangen würden. Bei einer konstanten Katalysatormasse von 866 mg wurden durch eine Erhöhung der zeitlich geförderten Menge des Edukts 1-Buten Katalysatorbelastungen (WHSV, engl. für Weight Hourly Space Velocity) zwischen 2,5 und $40 \text{ g g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ eingestellt. Die Betriebsbedingungen (Katalysatorbelastung, Fördermenge \dot{V}_{Feed} und Verweilzeit τ der fluiden Komponenten im Reaktor) der bei 80 °C und 40 bar durchgeführten Reaktionen sind in Tabelle 5-7 aufgeführt.

Tabelle 5-7: Parameter der Experimente mit konstanter Katalysatormasse.

WHSV / $\text{g g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	\dot{V}_{Feed} / $\mu\text{L min}^{-1}$	\dot{m}_{Feed} / mg min^{-1}	τ / min
2,5	62	37	40,3
5,0	123	73	22,0
10,0	245	145	11,0
20,0	489	289	5,5
30,0	734	433	3,7
40,0	978	577	2,8

Die experimentellen Ergebnisse der Versuchsreihe sind anhand der Ausbeuteverläufe des Hauptprodukts *trans*-3-Hexen in Abbildung 5-16 dargestellt.

**Abbildung 5-16: Ausbeuteverläufe bei variierter Belastung und Verweilzeit (80 °C, 40 bar).**

Die Abbildung zeigt deutlich die unterschiedlichen Ausbeuten bei den Versuchen, verbunden mit einer annähernd gleichen Steigung der Ausbeutekurven. Bei konstant gehaltener Katalysatormasse nimmt die mittlere Verweilzeit mit der steigenden Katalysatorbelastung ab und mit ihr auch der Umsatz respektive die Ausbeuten der Metatheseprodukte. Die ähnliche

Steigung der Ausbeutekurven spricht für eine annähernd gleiche Geschwindigkeit der Desaktivierung bei den unterschiedlichen Ausbeuten. Daher scheint im Fall des reinen 1-Butens die Desaktivierung durch Vergiftung nur einen geringen Beitrag zur gemessenen Desaktivierung zu leisten oder aber das reine 1-Buten in diesem Fall nahezu frei von Katalysatorgiften zu sein. Andererseits müsste bei einem starken Einfluss der Katalysatorvergiftung die Desaktivierungsgeschwindigkeit mit der Katalysatorbelastung ansteigen, da mit höherer Belastung auch mehr Verunreinigungen in den Reaktor gelangen würden.

Da es sich bei der Alkenmetathese um eine Gleichgewichtsreaktion handelt sind die Ausbeuten allerdings thermodynamisch limitiert. Zur Ermittlung der Gleichgewichtslage wurde daher unter Einbeziehung des Reaktormodells (siehe Abschnitt 5.4.1) weiterhin die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Hauptprodukts *trans*-3-Hexen bestimmt:

$$r_{3\text{-Hexen}} = \frac{c_{3\text{-Hexen},0} - c_{3\text{-Hexen}}}{\tau} \quad (\text{Gleichung 5-10})$$

Die berechneten Bildungsgeschwindigkeiten des *trans*-3-Hexens sind in Abbildung 5-17 gegen die Katalysatorstandzeit aufgetragen.

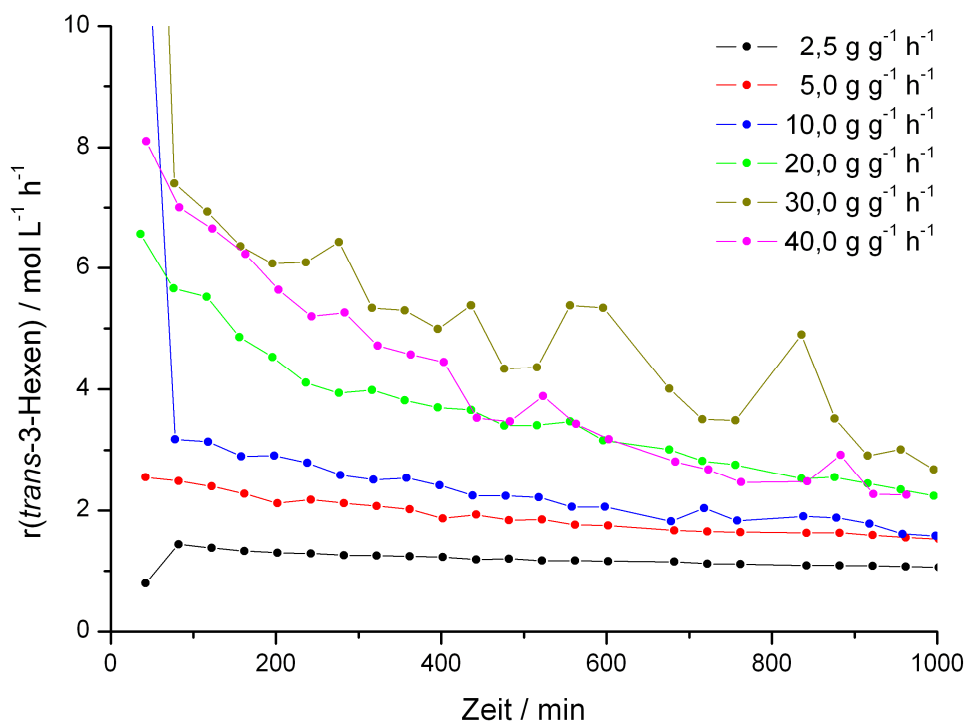


Abbildung 5-17: Reaktionsgeschwindigkeiten bei variiertter Belastung (80 °C, 40 bar).

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, nimmt die (initiale) Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Katalysatorbelastung zu und strebt bei großen Belastungen gegen einen Grenzwert, der mit der Gleichgewichtszusammensetzung korreliert.

Mit sinkender Katalysatorbelastung nimmt die resultierende hydrodynamische Verweilzeit zu und die vollständige Gleichgewichtseinstellung wird zunehmend begünstigt. Die Division der im Gleichgewicht konstanten Konzentrationsdifferenz $c_0 - c$ durch die weiter steigende Verweilzeit τ bewirkt daher ein Absinken der formal berechneten Reaktionsgeschwindigkeit. Abbildung 5-18 zeigt zusätzlich eine Auftragung der initialen Reaktionsgeschwindigkeiten der Bildung der Hauptproduktes *trans*-3-Hexen (jeweils der zweite Wert nach etwa 80 Minuten nach Versuchsbeginn) als Funktion der resultierenden hydrodynamischen Verweilzeit.

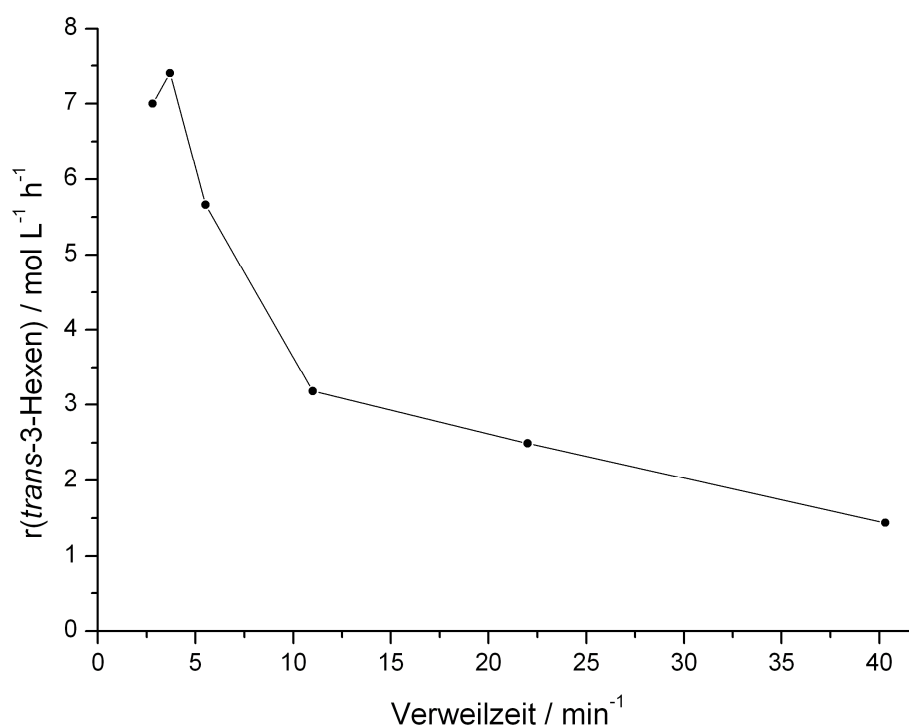


Abbildung 5-18: Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit.

Wie Abbildung 5-18 zu entnehmen ist, nimmt die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit aus den oben genannten Gründen erwartungsgemäß mit steigender hydrodynamischer Verweilzeit ab.

5.5.6.2 Konstante Katalysatorbelastung

Als Weiterführung der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Experimente wurde in dieser Versuchsreihe mit der Fördermenge des Edukts zusätzlich in gleichem Maße auch die Katalysatormasse verringert, so dass die Katalysatorbelastung letztendlich konstant gehalten wurde. Bei der beschriebenen Vorgehensweise steigt die mittlere Verweilzeit sowohl durch den geringer werdenden Volumenstrom als auch durch das steigende Leervolumen des Reaktors an. Damit kann der Einfluss der Verweilzeit auf die Geschwindigkeit der Katalysatordeaktivierung getrennt von dem Einfluss der Katalysatorbelastung untersucht werden.

Die Reaktionen wurden bei 80 °C und 40 bar und einer konstanten Katalysatorbelastung von $25 \text{ g g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ durchgeführt und dabei Verweilzeiten von etwa 5 bis 30 Minuten eingestellt. Die genauen Versuchsparameter (Katalysatormasse m_{Kat} , Fördermenge \dot{V}_{Feed} und Verweilzeit τ der fluiden Komponenten) können Tabelle 5-8 entnommen werden.

Tabelle 5-8: Parameter der Experimente mit konstanter Katalysatorbelastung.

$m_{\text{Kat}} / \text{mg}$	$\dot{V}_{\text{Feed}} / \mu\text{L min}^{-1}$	$\dot{m}_{\text{Feed}} / \text{mg min}^{-1}$	τ / min
833	588	347	4,6
689	487	287	5,8
432	299	176	10,2
294	208	123	15,2
141	110	65	29,8

Die Resultate werden wieder anhand der Bildungsgeschwindigkeiten des Hauptprodukts *trans*-3-Hexen (siehe Abschnitt 5.5.6.1) dargestellt, die in Abbildung 5-19 gegen die Reaktionszeit aufgetragen sind.

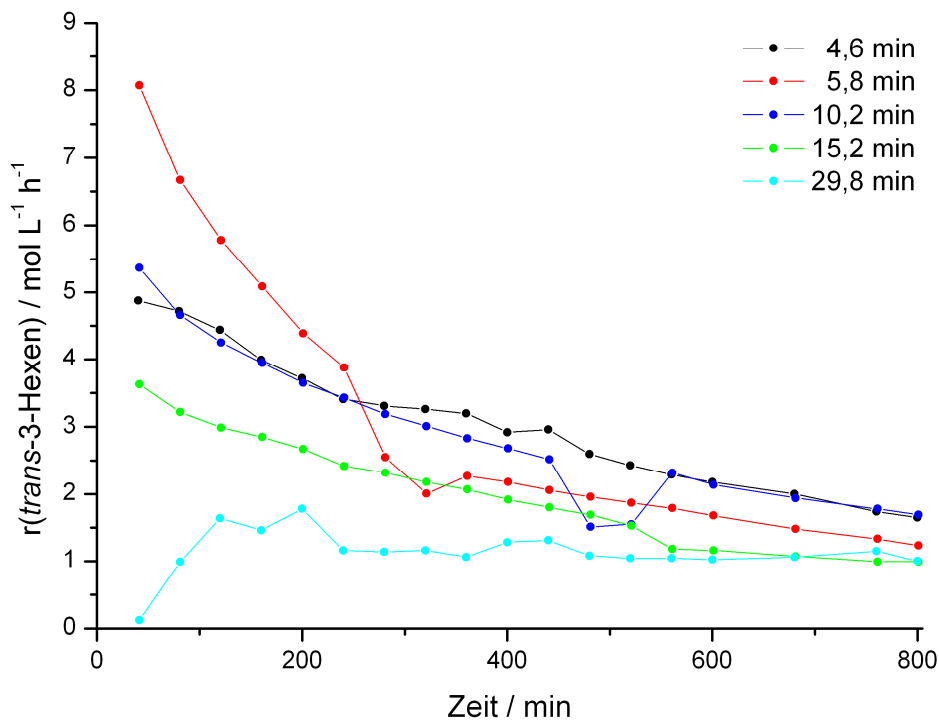


Abbildung 5-19: Reaktionsgeschwindigkeiten bei variierter Verweilzeit (80 °C, 40 bar).

Wie der Abbildung entnommen werden kann, zeigt sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem vorherigen Abschnitt mit steigender mittlerer Verweilzeit und gleichzeitig abnehmender Katalysatormasse eine abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit (ausgenommen das Experiment mit 5,8 Minuten Verweilzeit).

5.5.6.3 Konstante Fördermenge des Feeds

Um den Einfluss der Katalysatorbelastung auf die Geschwindigkeit der Desaktivierung bei konstanter mittlerer Verweilzeit zu eruieren, wurde, ähnlich der Variation der Verweilzeit im vorherigen Abschnitt, die Katalysatormasse variiert und die Fördermenge konstant belassen. Durch die Veränderung des Leerraumvolumens des Reaktors ergeben sich dabei auch geringe Schwankungen der mittleren Verweilzeit, allerdings nur in vergleichsweise geringem Ausmaß. Bei gleichen Betriebsbedingungen von 80 °C und 40 bar und einer mittleren Verweilzeit von $12,7 \pm 1,2$ Minuten wurden so Katalysatorbelastungen (WHSV) zwischen 10 und etwa $60 \text{ g g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ eingestellt. Die exakten Reaktionsbedingungen der einzelnen Experimente dieser Versuchsreihe (Katalysatormasse m_{Kat} , Katalysatorbelastung und Fördermenge \dot{V}_{Feed}) sind in untenstehender Tabelle 5-9 aufgeführt.

Tabelle 5-9: Parameter der Experimente mit konstanter Fördermenge.

WHSV / $\text{g g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	$m_{\text{Kat}} / \text{mg}$	$\dot{V}_{\text{Feed}} / \mu\text{L min}^{-1}$	$\dot{m}_{\text{Feed}} / \text{mg min}^{-1}$
10,0	833	236	140
12,1	689	236	140
15,1	553	236	140
19,8	432	236	140
28,4	294	236	140
59,3	141	236	140

Eine vergleichende Gegenüberstellung des Desaktivierungsverhaltens bei unterschiedlichen Katalysatorbelastungen ist anhand der Bildungsgeschwindigkeiten des Hauptprodukts *trans*-3-Hexen in Abbildung 5-20 gezeigt.

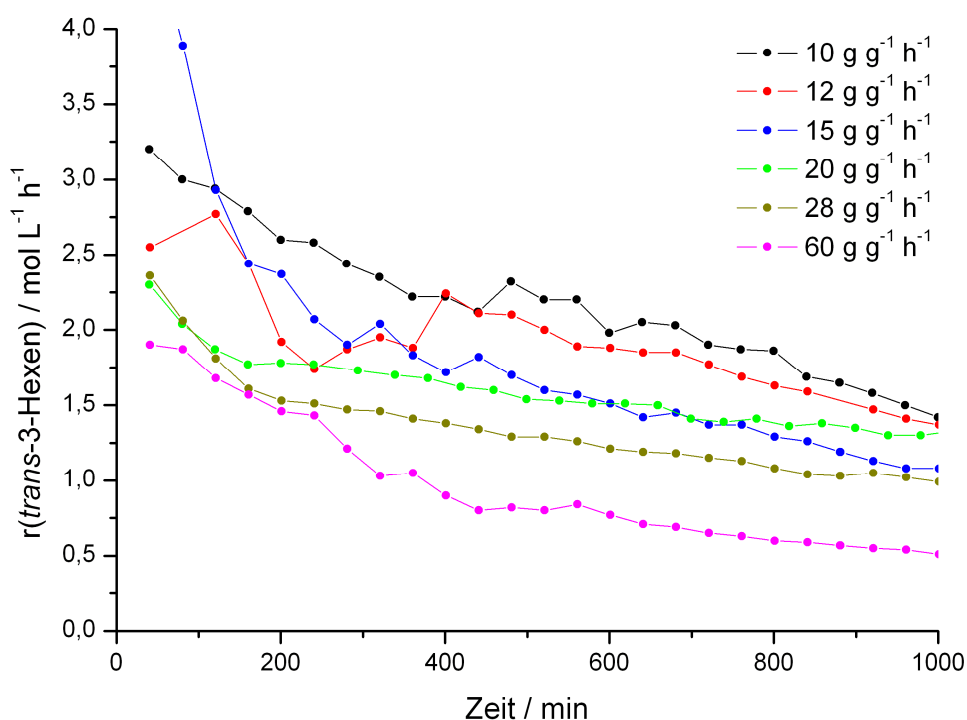


Abbildung 5-20: Reaktionsgeschwindigkeiten bei variiertter Belastung (80 °C, 40 bar).

Anknüpfend an die Ergebnisse der letzten beiden Abschnitte zeigt sich bei dieser Versuchsreihe mit steigender Katalysatorbelastung wiederum eine Abnahme der

Reaktionsgeschwindigkeit, die hierbei wahrscheinlich wiederum auf die geringere Katalysatormasse zurückzuführen ist. Durch den Verlauf, insbesondere durch die ähnlichen Steigungen der Kurven, kann von Desaktivierungsgeschwindigkeiten in der gleichen Größenordnung ausgegangen werden.

5.5.7 Konzentrationsabhängigkeit der Desaktivierung

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Kinetiken der Metathese und der Desaktivierung von der Konzentration des Alkens wurden verschiedene Mischungen von 1-Buten in, unter den Reaktionsbedingungen inertem, n-Pentan angesetzt. Das n-Pentan wurde zur Reinigung zuvor über Natrium getrocknet und einer mehrstufigen destillativen Trennung unterzogen. Bei ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen von 80 °C und 40 bar wurden jeweils binäre Mischungen mit einem Massenanteil von 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 % (g g⁻¹) an 1-Buten eingesetzt. Die experimentellen Ergebnisse zur Konzentrationsabhängigkeit der Desaktivierungsgeschwindigkeit können Abbildung 5-21 entnommen werden.

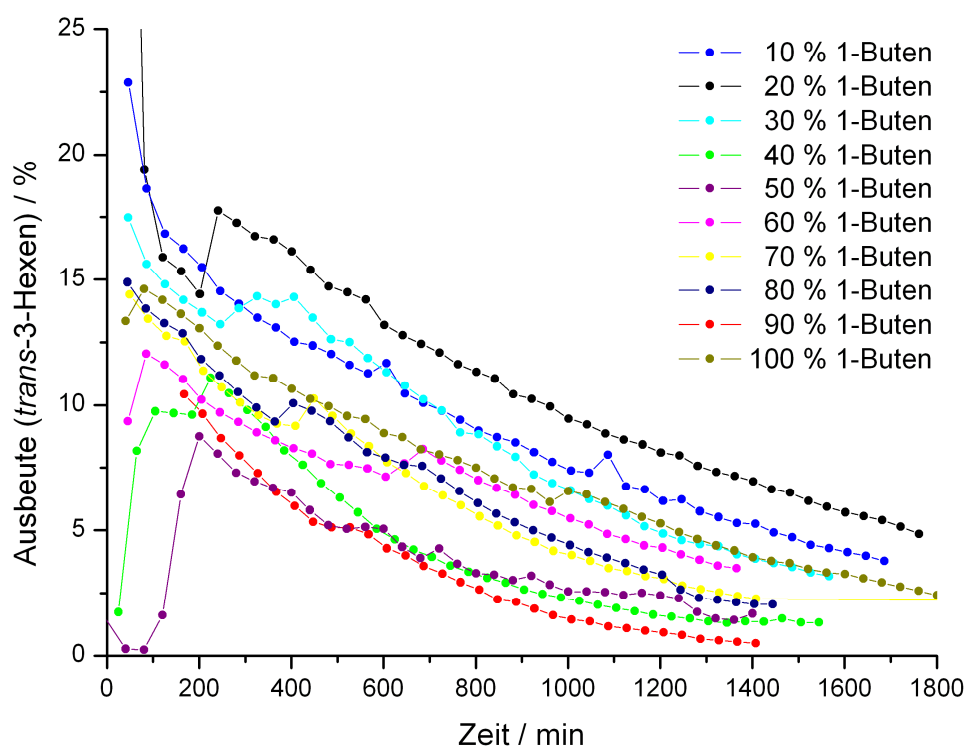


Abbildung 5-21: Ausbeuteverlauf bei verschiedenen Massenanteilen an 1-Buten (80 °C, 40 bar).

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, resultieren die unterschiedlichen Anteile an 1-Buten in verschiedenen anfänglichen Ausbeuten. Die Geschwindigkeiten der desaktivierenden Prozesse scheinen allerdings in der gleichen Größenordnung zu liegen. Hierbei zeigt sich zunächst kein systematischer Gang der zeitlichen Ausbeuteverläufe mit dem Massenanteil des Edukts 1-Buten in der binären Mischung. Möglicherweise tragen Verunreinigungen im n-Pentan, die trotz der Reinigung im Lösungsmittel verblieben sind, zu einer Überlagerung mehrerer desaktivierender Mechanismen bei.

Der Einfluss der Konzentration des Edukts auf die Metathese ist aus den Ausbeuteverläufen allerdings nicht direkt zugänglich, da die Ausbeute formal um dessen Anfangskonzentration korrigiert ist. Daher wurden wiederum die Bildungsgeschwindigkeiten des Hauptprodukts *trans*-3-Hexen zum Vergleich herangezogen, die in Abbildung 5-22 gegen die Reaktionszeit aufgetragen sind.

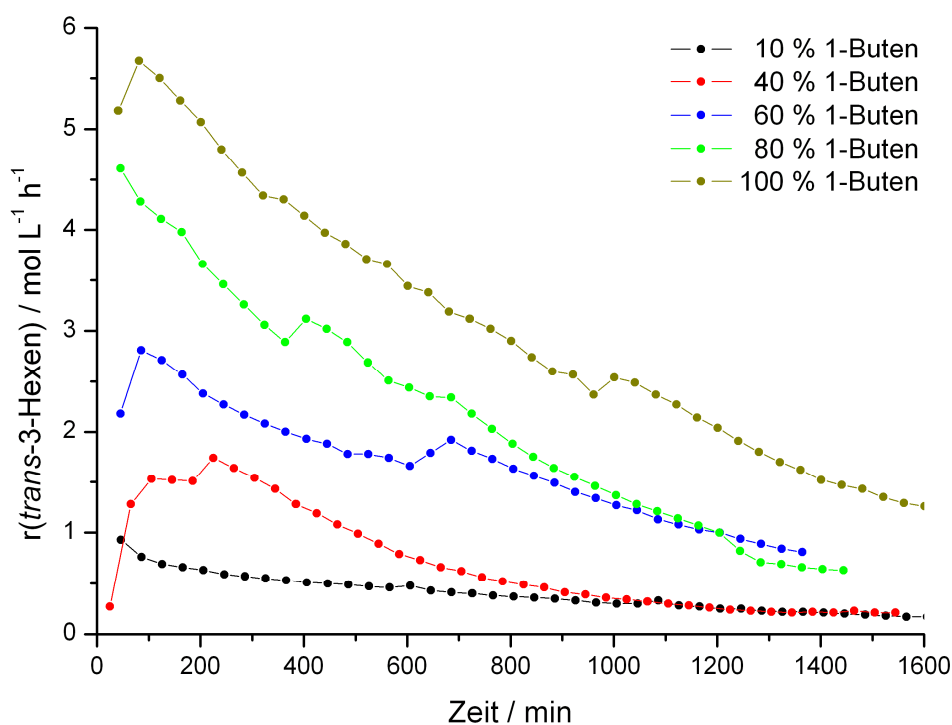


Abbildung 5-22: Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Butenanteilen (80 °C, 40 bar).

Die initialen Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen erwartungsgemäß mit steigender Konzentration des Edukts in der Lösung zu. Die Auftragung der initialen Reaktionsgeschwindigkeiten (jeweils der zweite Wert nach etwa 85 Minuten nach

Versuchsbeginn) in Abbildung 5-23 zeigt für die Metathese von 1-Buten in n-Pentan bei 80 °C und 40 bar in flüssiger Phase eine Reaktionsordnung von eins.

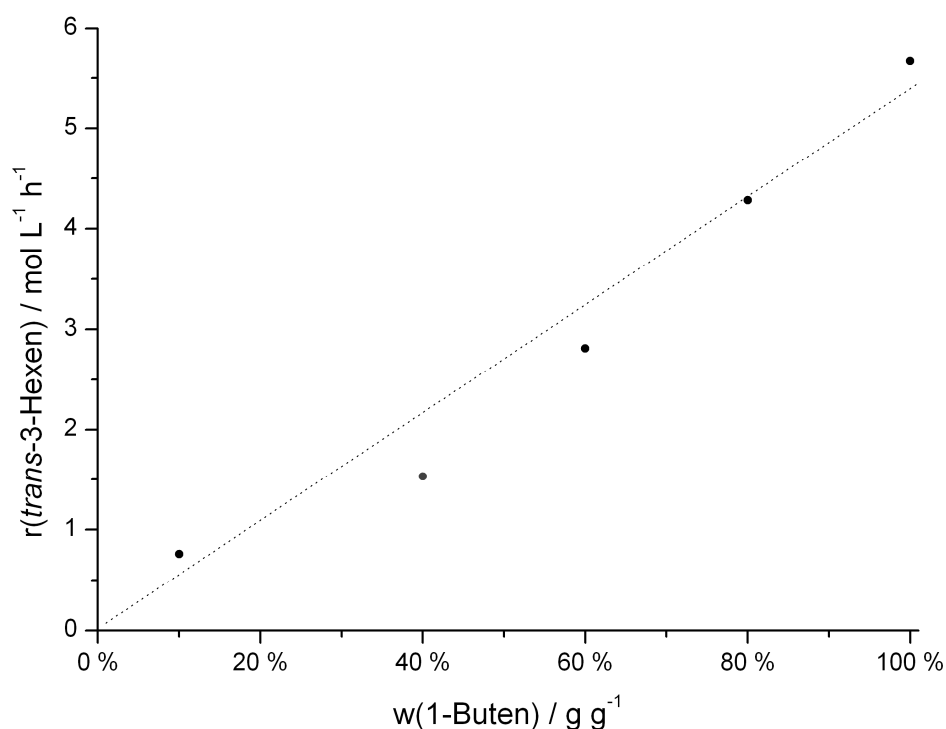


Abbildung 5-23: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Eduktanteil (80 °C, 40 bar).

Mit der Steigung der Ausgleichsgeraden können die Ordnung der Metathesereaktion zu 1 und der Geschwindigkeitskoeffizient der Metathese von 1-Buten bei den gewählten Reaktionsbedingungen zu $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \pm 10 \%$ bestimmt werden.

5.5.8 Einfluss des Alkens auf die Desaktivierung

Um die Geschwindigkeit der Desaktivierung bei der Metathese verschiedener Alkene zu untersuchen, wurden neben dem 1-Buten auch noch die Homologen Propen, 1-Penten, 2-Penten und 1-Hexen der Metathese unterzogen. Falls die Versorgungslage des jeweiligen Edukts es ermöglichte, wurden die Alkene bei mehreren Temperaturen vermessen um Rückschlüsse auf die Aktivierungsenergien der Desaktivierung ziehen zu können. Die Ergebnisse der Alkenvariation sind in den folgenden Unterkapiteln dargestellt.

5.5.8.1 Metathese von Propen

Die Metathese von zwei Äquivalenten Propen liefert eines der beiden isomeren 2-Butene und ein Molekül Ethen.

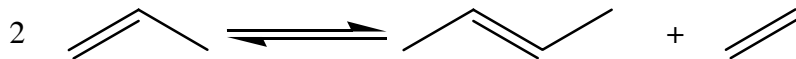


Abbildung 5-24: Bruttoreaktion der Metathese von Propen zu Ethen und 2-Buten.

Die Reaktion mit Propen als Edukt konnte durch den deutlich höheren Dampfdruck des Flüssiggases (10,3 bar bei 20 °C) selbst mit Kühlung des Pumpenkopfes auf -20 °C aus apparativen Gründen nicht in der bestehenden Versuchsanlage durchgeführt werden. Die Propenmetathese wäre insbesondere zur Korrelation der Ergebnisse aus den DRIFTS Untersuchungen (vgl. Abschnitt 5.6) interessant gewesen.

5.5.8.2 Metathese von 1-Penten

Bei der Metathese von 1-Penten entsteht neben einem Äquivalent Ethen eines der beiden Isomere *cis*- und *trans*-4-Octen.

Das kommerziell erhältliche 1-Penten wurde zuvor über Natrium getrocknet und anschließend destillativ aufgereinigt. Es wurde bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 40 bar an Re_2O_7 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zur Reaktion gebracht.



Abbildung 5-25: Bruttoreaktion der Metathese von 1-Penten zu Ethen und 4-Octen.

Höhere Kohlenwasserstoffe, wie das als Produkt erwartete Octenisomer, sind auf der bestehenden Analytik nicht mehr zufrieden stellend nachweisbar. Daher wird die zeitliche Änderung der Katalysatoraktivität anhand des Ausbeuteverlaufs des Produkts Ethen dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 5-26 zu sehen.

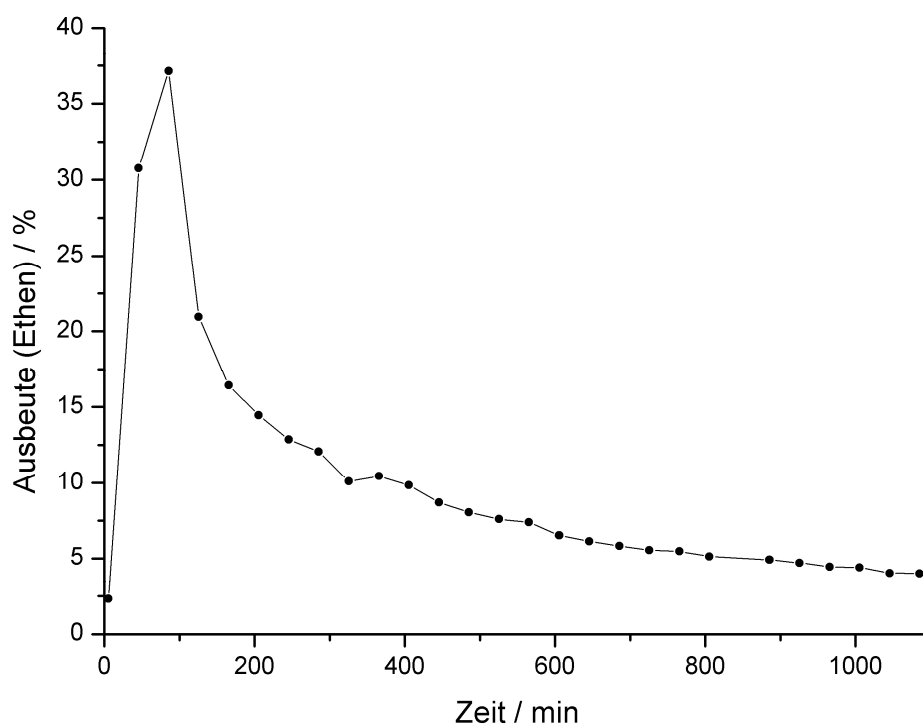


Abbildung 5-26: Zeitlicher Ausbeuteverlauf bei der Metathese von 1-Penten (80 °C, 40 bar).

Die Ausbeute zeigt nach einem etwas längeren Einfahrverhalten ein stetiges Abklingen und fällt nach etwa 1000 Minuten auf 4 % ab. Die geringe Steigung gegen Ende des Experiments suggeriert eine vergleichsweise lange anhaltende Produktivität des Katalysators.

5.5.8.3 Metathese von 2-Penten

Wird die Metathese mit 2-Penten durchgeführt, entstehen als Hauptprodukte *cis*- und *trans*-3-Hexen und *cis*- und *trans*-2-Buten.

Das 2-Penten wurde aus Kostengründen als Gemisch beider Konfigurationsisomere eingesetzt. Das erhaltliche Gemisch wurde zur Aufreinigung zuvor über Natrium getrocknet und einer mehrstufigen Destillation unterzogen.

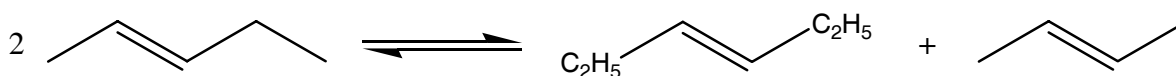


Abbildung 5-27: Bruttoreaktion der Metathese von 2-Penten zu 2-Buten und 3-Hexen.

Die Metathese des Pentenisomers wurde bei unterschiedlichen Temperaturen und einem konstanten Druck von 40 bar untersucht. Analog den Versuchen mit 1-Buten wurden die Ausbeuten des Hauptproduktes *trans*-3-Hexen zur Auswertung herangezogen. Der zeitliche Verlauf der Hexenausbeuten ist in Abbildung 5-28 zu sehen.

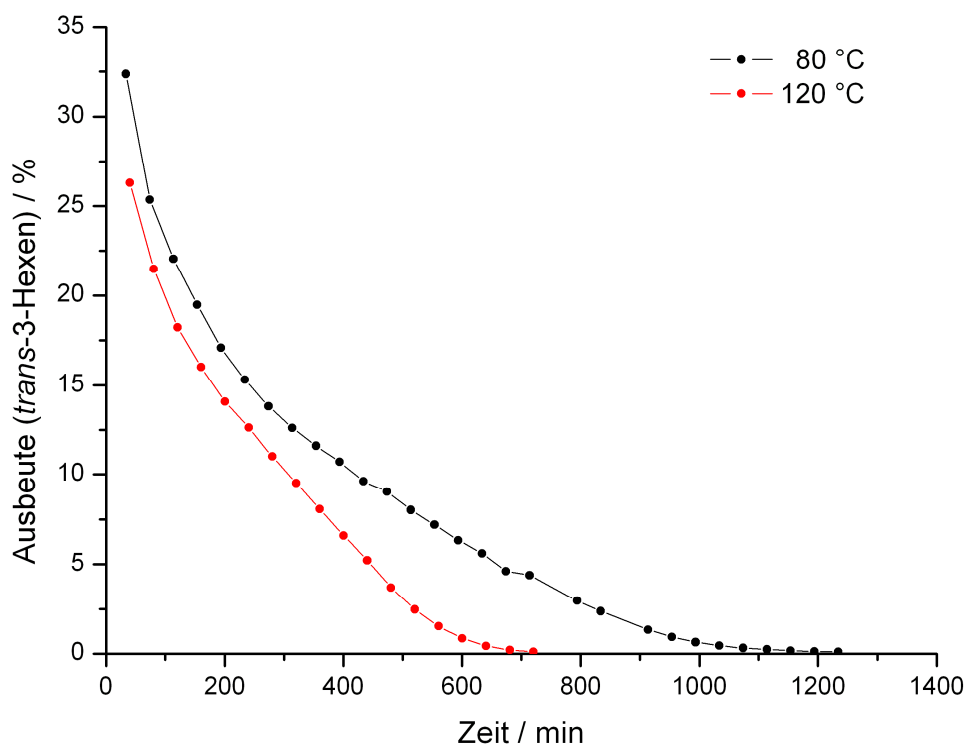


Abbildung 5-28: Zeitlicher Ausbeuteverlauf bei der Metathese von 2-Penten (40 bar).

Bei Einsatz des Edukts *trans*-2-Penten zeigt sich eine deutlich schnellere Desaktivierung als bei der Reaktion von 1-Buten. Unter den selbst gewählten Referenzbedingungen von 80 °C und 40 bar kommt die Metathese von *trans*-2-Penten bereits nach 1100 bis 1200 Minuten vollständig zum Erliegen. Wird die Reaktion bei 120 °C durchgeführt, so können schon nach etwa 700 Minuten keine Produkte mehr detektiert werden.

5.5.8.4 Metathese von 1-Hexen

Die Metathese ausgehend vom Edukt 1-Hexen liefert die beiden Isomere *cis*- und *trans*-5-Decen, sowie Ethen.



Abbildung 5-29: Bruttoreaktion der Metathese von 1-Hexen zu Ethen und 5-Decen.

Die Metathese des Hexens wurde wiederum bei verschiedenen Temperaturen und ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen untersucht. Da die Bestimmung der höhermolekularen Decene mit der zur Verfügung stehenden Analytik nicht zufrieden stellend durchgeführt werden konnte, wurde hierbei das Koppelprodukt Ethen zur Auswertung herangezogen. Die experimentell bestimmten Ausbeuten des Hauptproduktes Ethen können Abbildung 5-30 entnommen werden.

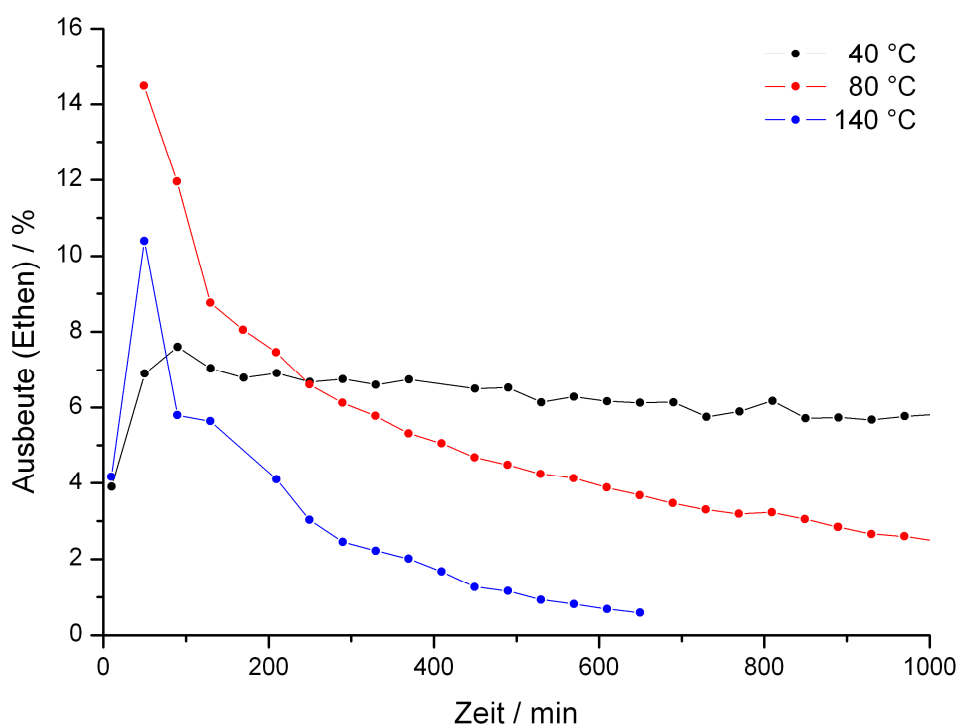


Abbildung 5-30: Zeitlicher Ausbeuteverlauf bei der Metathese von 1-Hexen (40 bar).

Die Katalysatordesaktivierung verläuft in Analogie zu den Versuchen mit 1-Buten als Edukt bei höheren Temperaturen deutlich schneller. Bei 40 °C zeigt sich zwar eine geringere initiale Aktivität, allerdings lässt die geringe Steigung der Ethenausbeute vermuten, dass die Aktivität des Katalysators für längere Zeit auf einem produktiven Niveau verbleibt. Bei den beiden höheren Temperaturen liegen sowohl die initialen Ausbeuten als auch die Desaktivierungsgeschwindigkeiten signifikant höher. Bei 140 °C kommt die Reaktion bereits

nach etwa 700 Minuten vollständig zum Stillstand, während die Ethenausbeute bei 80 °C nach der gleichen Laufzeit noch 3,4 % beträgt.

5.5.8.5 Vergleich der Alkene

Eine vergleichende Gegenüberstellung der Aktivitätsverluste der Metathese der besprochenen Alkene ist als formale Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Kapitels (Abschnitt 5.5.8) in Form Ausbeuteverläufe der Hauptprodukte (*trans*-3-Hexen für die Edukte 1-Buten und 2-Penten und Ethen für die Edukte 1-Penten und 1-Hexen) für die Reaktion bei 80 °C und 40 bar in Abbildung 5-31 dargestellt.

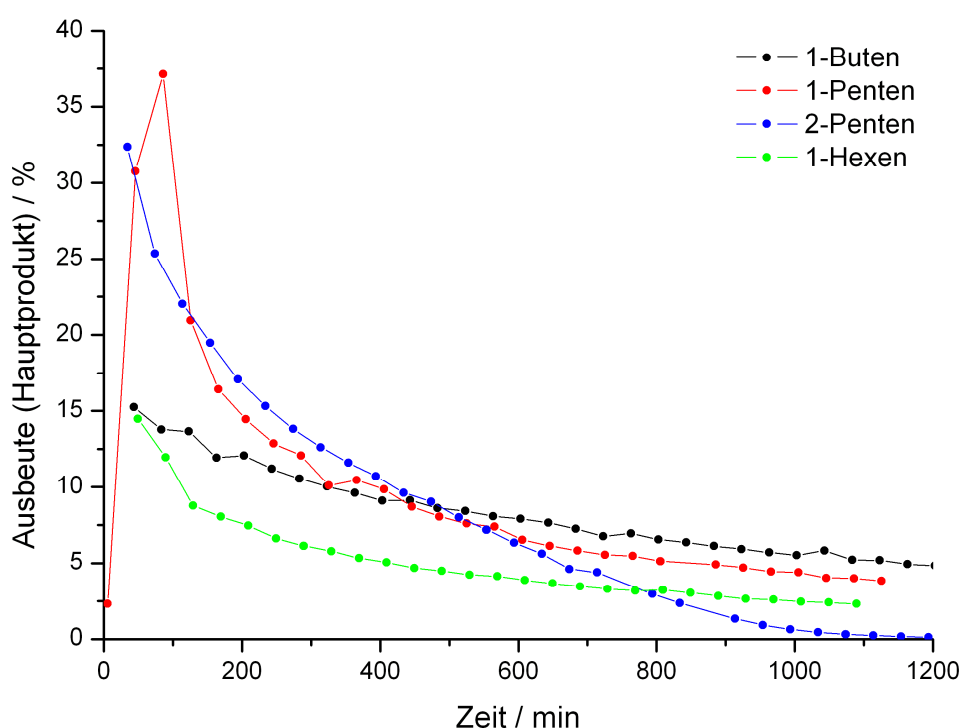


Abbildung 5-31: Zeitlicher Ausbeuteverlauf bei verschiedenen Alkenen (80 °C, 40 bar).

In der Gegenüberstellung zeigen die unterschiedlichen Alkene deutlich unterschiedliche Desaktivierungsgeschwindigkeiten. Das 2-Penten weist eine relativ hohe Anfangsaktivität auf, desaktiviert aber auch schneller als die anderen untersuchten Alkene. Dessen isomeres 1-Penten desaktiviert bei ähnlicher hoher Ausbeute zu Versuchsbeginn deutlich langsamer. Seine Ethenausbeute liegt auch nach 1100 Minuten noch bei etwa 5 %. Beim 2-Penten ist die Reaktion nach dieser Zeit schon vollständig zu erliegen gekommen. Sowohl die initialen Ausbeuten als auch die Desaktivierungsgeschwindigkeiten liegen bei 1-Buten und 1-Hexen in der gleichen Größenordnung, allerdings verläuft der Aktivitätsabfall bei 1-Hexen etwas

schneller. Angesichts der geringeren Anfangsaktivitäten desaktiviert der Katalysator sowohl 1-Buten als auch 1-Hexen erheblich langsamer als bei den beiden Pentenen.

Nach Kawai et. al.^[Kaw88] nimmt die Reaktivität bei der Metathese niederer Alken an Rheniumoxidkatalysatoren mit der Kettenlänge des Alkens ab und ist zudem bei Alkenen mit internen Doppelbindungen höher als bei terminalen Alkenen. Die Anfangsaktivitäten der vergleichenden Gegenüberstellung aus Abbildung 5-31 geben diesen Sachverhalt nicht vollständig wieder, was allerdings durch das Einfahrverhalten in Kombination mit der schnellen Desaktivierung bedingt sein könnte.

Die deutlich schnellere Desaktivierung des 2-Pentens verglichen mit seinem Isomer mit endständiger Doppelbindung spricht möglicherweise für eine Beteiligung der allylständigen Wasserstoffe des reagierenden Alkens am Mechanismus der Desaktivierung.

5.5.9 Einfluss von Dienen auf die Desaktivierung

Kommerziell erhältliches 1-Buten aus Crackprozessen enthält in der Regel immer Spuren von Dienen. Daher galt in diesem Abschnitt eine möglicherweise die Desaktivierung beschleunigende Wirkung niederer Diene aufgrund der Vergiftung aktiver Zentren oder der Beschleunigung des Cokings zu untersuchen. Dem Edukt 1-Buten wurden dazu 1,2-Butadien als Vertreter für kumulierte Diene und 1,3-Butadien als Modellsubstanz für konjugierte Diene zugegeben und bei den Standardbedingungen von 80 °C und 40 bar zur Reaktion gebracht. Aufgrund der Ergebnisse an vergleichbaren Systemen^[Ami91] wurde von einem starken Einfluss dieser beiden Substanzen ausgegangen und daher zunächst jeweils nur geringe Konzentrationen der Diene eingestellt. Die Resultate der Versuche sind in den Unterkapiteln 5.5.9.1 und 5.5.9.2 zu finden.

5.5.9.1 Einfluss von 1,2-Butadien

In das mit Helium unter Normaldruck befüllte Vorratsgefäß wurden kleine Mengen des gasförmigen 1,2-Butadiens (0,31 g und 0,75 g) zugegeben, der Behälter anschließend mit 1-Buten (etwa 300 g) aufgefüllt und der flüssige Inhalt mit dem vorgelegten Dien homogenisiert.

Der zeitliche Ausbeuteverlauf der Butenmetathese bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 40 bar mit 0,12 und 0,24 % (g g^{-1}) sowie ohne den Einfluss 1,2-Butadien ist in Abbildung 5-32 zu sehen.

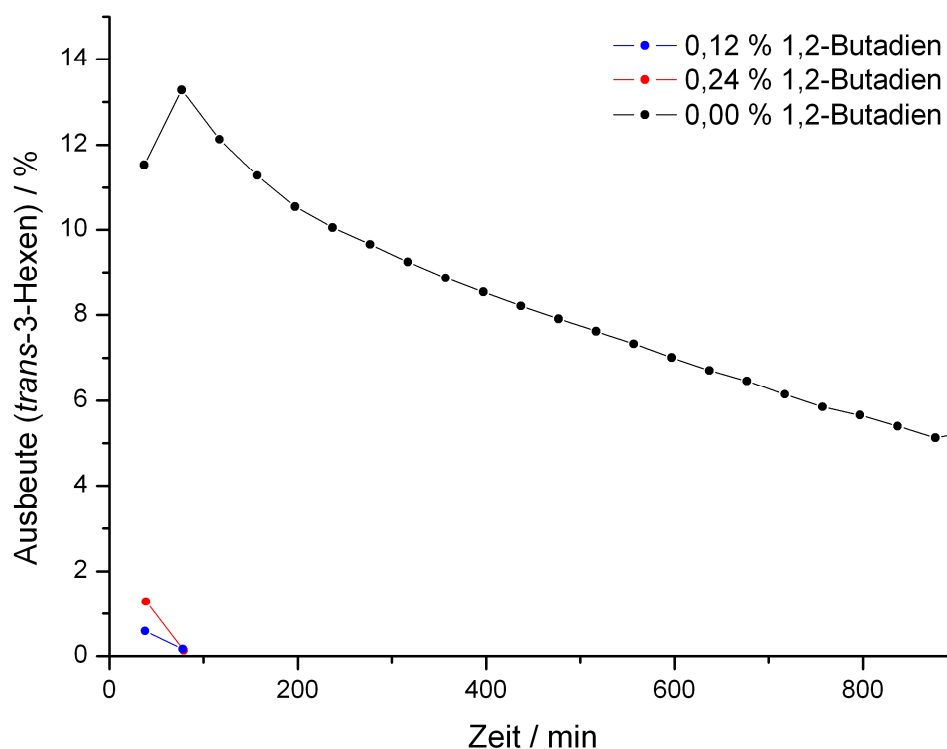


Abbildung 5-32: Zeitlicher Aktivitätsverlauf bei Zusatz von 1,2-Butadien (80 °C, 40 bar).

Das kumulierte Dien 1,2-Butadien übt einen gravierenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Desaktivierungsreaktion aus. Durch die starke Beschleunigung der Desaktivierung fällt die Ausbeute der Metatheseprodukte nach der ersten gaschromatographischen Analyse augenblicklich auf null zurück. Die Geschwindigkeit der Desaktivierung durch 1,2-Butadien ist zu schnell für die zeitliche Auflösung der Analytik. Eine weitere Auswertung der Ergebnisse scheint wenig zweckmäßig zu sein.

Infolge dessen ist eine Korrelation der Geschwindigkeit der Desaktivierung mit dem Diengehalt nicht möglich. Unter Umständen hätten geringere Massenanteile an 1,2-Butadien im Feed zur Klärung dieser Fragestellung beitragen können, jedoch war die Dosierung noch geringerer Dienmengen mit dem gegenwärtigen Aufbau nicht möglich.

Ahmed et. al.^[Ahm00] untersuchten erstmals die Metathese monosubstituierter Allene (siehe Abbildung 5-33) an homogenen Katalysatoren und fanden dabei neben den 1,3-disubstituierten Produkten aus der Metathese in Abhängigkeit vom Rest R unterschiedliche Anteile eines polymeren Produkts, das sie mit hoher Wahrscheinlichkeit zu der Substanz aus Abbildung 5-34 identifizierten.

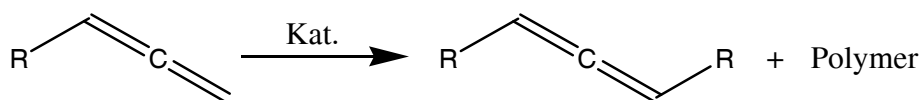


Abbildung 5-33: Produkte der Metathese kumulierter Diene^[Ahm00].

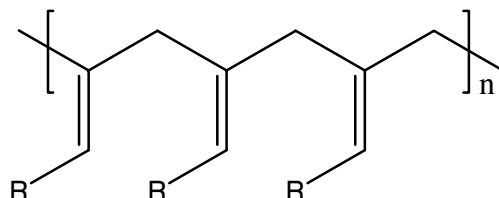


Abbildung 5-34: Polymeres Produkt bei der Metathese monosubstituierter Allene^[Ahm00].

Es ist vermutlich davon auszugehen, dass die dargestellte Reaktion im Falle heterogener Katalysatoren mit immobilen aktiven Zentren zu einer Vercokung der Oberfläche führt und damit die rasche Desaktivierung des Katalysators bewirkt.

5.5.9.2 Einfluss von 1,3-Butadien

In das mit Helium unter Normaldruck befüllte Vorratsgefäß wurden geringe Mengen des gasförmigen 1,3-Butadiens zugegeben und der Behälter anschließend mit 1-Buten aufgefüllt und der flüssige Inhalt mit den Dienspuren homogenisiert. Die eingestellten Massenanteile des konjugierten Diens sind in Tabelle 5-10 aufgeführt.

Tabelle 5-10: Eingestellte Massenanteile an 1,3-Butadien.

m _{1,3-Butadien}	m _{1-Buten}	W _{1,3Butadien}	C _{1,3Butadien}
/ g	/ g	/ g g ⁻¹	/ mmol L ⁻¹
0,0	173,4	0,00 %	0,000
0,2	206,5	0,10 %	0,009
2,0	205,6	0,97 %	0,093
3,4	204,9	1,64 %	0,158
2,0	98,0	2,00 %	0,193

Der zeitliche Verlauf der Produktausbeuten von *trans*-3-Hexen bei der Metathese von 1-Buten bei jeweils 80 °C und 40 bar unter Zusatz der definierten Mengen 1,3-Butadien ist in Abbildung 5-35 dargestellt.

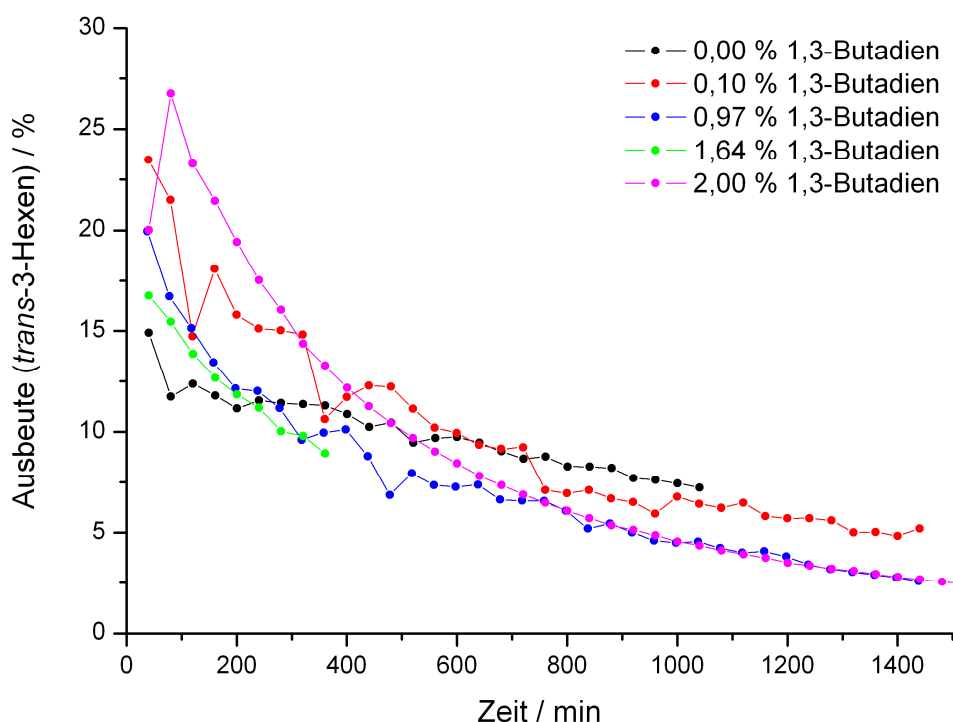


Abbildung 5-35: Zeitlicher Aktivitätsverlauf bei Zusatz von 1,3-Butadien (80 °C, 40 bar).

Mit steigendem Gehalt an 1,3-Butadien im Feed geht eine merkliche Beschleunigung der Katalysatordeaktivierung einher, wodurch die Ausbeuten bei allen Versuchen mit dem konjugierten Dien, verglichen mit dem Referenzversuch ohne dessen Zusatz, einerseits schneller und andererseits auf ein geringeres Maß abfallen. Interessanterweise sind die initialen Ausbeuten bei allen Versuchen mit Butadien (zumindest geringfügig) erhöht. In Relation zu dem isomeren 1,2-Butadien ist der Einfluss des 1,3-Butadiens allerdings erheblich geringer.

Amigues et. al.^[Ami91] führten den deaktivierungsbeschleunigenden Effekt des kationisch-reaktiven 1,3-Butadiens bei der Metathese von Mischungen aus Ethen und 2-Buten an Rheniumoxid auf die Bildung von Oligomeren zurück, welche die Diffusion der Edukte zu den katalytisch aktiven Zentren erschweren und somit zu einer Blockierung der aktiven Oberfläche führen.

Da die Metathese konjugierter und isolierter Diene erfolgreich durchgeführt werden kann ist allerdings fraglich, ob der aufgezeigte deaktivierungsbeschleunigende Effekt nicht durch geringe Mengen des kumulierten Isomers verursacht wird, welches typischerweise als Nebenbestandteil in Spuren im 1,3-Butadien vorkommt (bis zu 40 ppm)^[Ger04].

5.5.10 Einfluss von Wasser auf die Desaktivierung

Da industriell gewonnene Alkene in der Regel nicht frei von Wasserspuren sind soll in diesem Abschnitt der Einfluss von Wasser auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit untersucht werden. Dazu wurden dem 1-Buten definierte Mengen Wasser zugesetzt und der Ansatz bei den Referenzbedingungen mit dem Katalysator zur Reaktion gebracht. Von Amigues et. al.^[Ami91] wurde entdeckt, dass einige polare Substanzen Katalysatorgifte für den untersuchten Rheniumoxidkatalysator darstellen und somit eine beschleunigte Desaktivierung bewirken. Neben der Vergiftung der aktiven Zentren könnten durch die Zugabe von Wasser zudem die katalytisch aktiven Rheniumspezies hydrolysiert und von der Oberfläche des Katalysators abgetragen werden^[Sch98].

Zur Einstellung definierter Wasseranteile wurde das 1-Buten in einem gesonderten Druckgefäß für 24 Stunden über etwa 25 g Molekularsieb 4A getrocknet, um möglicherweise bereits vorhandenes Wasser zu entfernen. In den Vorratsbehälter wurden mit einer Mikroliter-Spritze jeweils geringe Mengen vollentsalztes Wasser injiziert, diese mit dem zuvor getrockneten 1-Buten befüllt und der flüssige Inhalt homogenisiert. Auf diese Weise wurden Mischungen mit 109, 542 und 1021 ppm (g g^{-1}) Wasser angesetzt und jeweils bei 80 °C und 40 bar der Metathese an $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ unterzogen. Wegen der vermuteten Irreversibilität der Vergiftung des Katalysators durch Wasser aufgrund eines Verlusts des aktiven Materials wurden immer abwechselnd Versuche mit und ohne zugesetztem Wasser durchgeführt.

Die experimentellen Ergebnisse zum Einfluss von zugesetztem Wasser im Spurenbereich sind anhand Ausbeuteverläufe von *trans*-3-Hexen bei der Metathese von 1-Buten bei 80 °C und 40 bar in Abbildung 5-36 zu sehen.

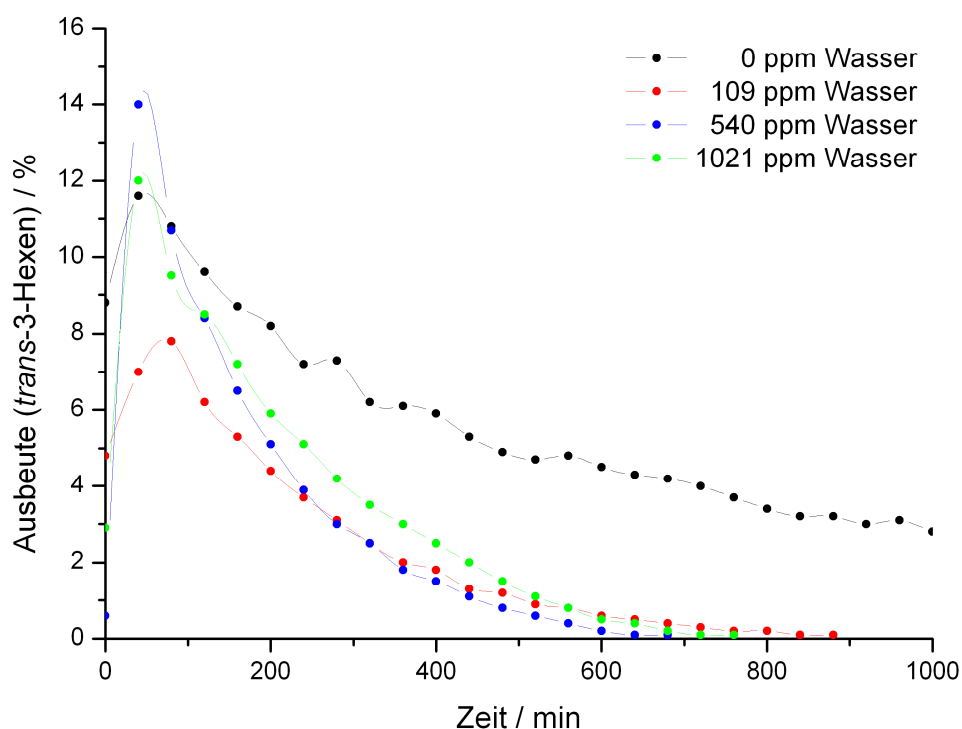


Abbildung 5-36: Zeitlicher Ausbeuteverlauf bei Zugabe von Wasser (80 °C, 40 bar).

Das zugesetzte Wasser übt als Katalysatorgift einen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Desaktivierung der Metathese des 1-Butens aus. Während die Versuche ohne zugesetztes Wasser eine, in gewohnter Weise, langsam abklingende Aktivität zeigen, kommt die Reaktion bei Anwesenheit von Wasser nahezu unbeeinflusst von der absoluten Menge des Wassers nach etwa 700 bis 800 Minuten vollständig zum Erliegen.

Zur Untersuchung der Reversibilität der Desaktivierung des Rheniumoxidkatalysators durch Wasser wegen des vermuteten Austrags von Aktivmaterial erfolgte nach jedem einzelnen Experiment mit Wasser wieder ein weiterer Referenzversuch ohne Zusatz von Wasser zum 1-Buten. Eine vergleichende Übersicht von drei in direkter zeitlicher Abfolge durchgeführten Versuchen, zeigt Abbildung 5-37 (anhand des ersten Experiments mit 109 ppm (g g^{-1}) Wasser).

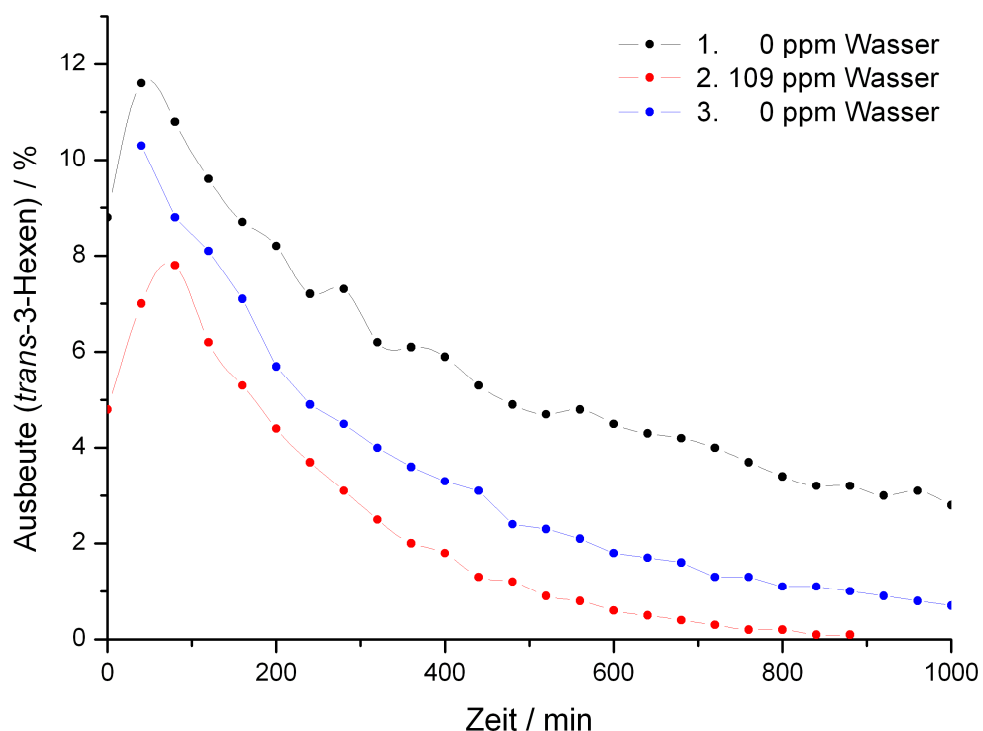


Abbildung 5-37: Irreversibler Einfluss der Desaktivierung durch Wasser (80 °C, 40 bar).

Im Gegensatz zu den bisher in dieser Arbeit behandelten Zusätzen, kann der Rheniumoxidkatalysator nach der Vergiftung durch Wasser mittels oxidativer Behandlung nicht mehr bis zu seiner ursprünglichen Aktivität regeneriert werden. Nach der Adsorption von Wasser weist auch der anschließend durchgeführte wasserfreie Versuch eine erheblich geringere Aktivität auf.

Schekler-Nahama et. al.^[Sch98] fanden bei Lösungsversuchen mit Wasser, dass die Oberflächenspezies von der kalzinierten Precursoren extrahiert werden können. Die Ergebnisse führten sie auf eine Hydrolyse der Oberflächenperrhenate zurück, die in Abbildung 5-38 dargestellt ist.

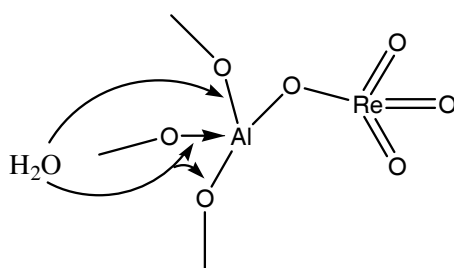


Abbildung 5-38: Hydrolyse der aktiven Zentren^[Sch98].

Der damit verbundene Austrag des aktiven Materials würde erklären, warum die Katalysatoraktivität nach der Reaktivierung nicht wieder den ursprünglichen Wert erreicht. Eine Abschätzung ergab, dass die über den Katalysator geförderte Menge Wasser ausreichend wäre, um unter der Annahme einer selektiven Hydrolyse der Rheniumzentren einen Aktivitätsverlust in der gefundenen Größenordnung zu erklären. Durch die Bestimmung des Rheniumgehaltes im Reaktorausstrag oder den ausgebauten Katalysatorproben nach entsprechenden Versuchsreihen müsste geklärt werden, ob der irreversible Aktivitätsverlust mit einem Austrag des Rheniums in Verbindung steht.

5.5.11 Einfluss von Wasserstoff auf die Desaktivierung

Um den Einfluss von (gelöstem) Wasserstoff auf die Katalysatordesaktivierung der Metathese von 1-Buten zu untersuchen, wurde das flüssige Edukt durch Überlagerung mit Gasmischungen unterschiedlicher Volumenanteile an Wasserstoff (in Helium) mit diesem angereichert. Bei einer Desaktivierung durch Verkoken könnte Wasserstoff zu einem hydrierenden Abbau der Ablagerungen beitragen und somit *in situ* eine (teilweise) Regeneration des Katalysators bewirken. Da Rheniumkatalysatoren auch zur Durchführung selektiver Hydrierungen eingesetzt werden^[Mou88], könnte bereits bei der vergleichsweise niedrigen Temperatur von 80 °C ein Effekt zu verzeichnen sein.

Dazu wurden Wasserstoff und Helium in verschiedenen Mischungsverhältnissen in einem Probenahmezylinder gemischt und das mit 1-Buten mit der Gasmischung überlagert und der Inhalt homogenisiert (siehe Abbildung 5-39).

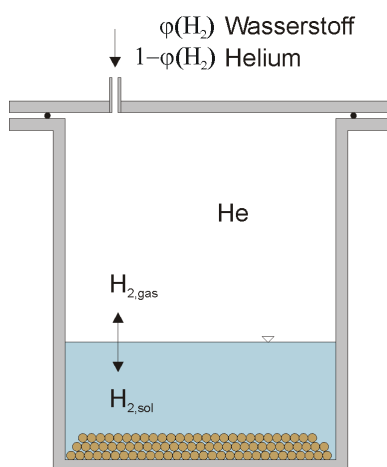


Abbildung 5-39: Prinzip der Anreicherung des 1-Butens mit Wasserstoff im Vorratsgefäß.

Auf diese Weise wurden Versuche mit 17, 33, 50 und 100 % (L L^{-1}) Wasserstoff in der Gasphase durchgeführt (die resultierenden Stoffmengenanteile des Gases im Alken finden sich in Tabelle 6-5 im Abschnitt 6.4.3). Das mit Wasserstoff angereicherte 1-Buten wurde bei konstanten 80 °C und 40 bar der Selbstmetathese zu Ethen und 3-Hexen unterzogen. Die experimentellen Ausbeuteverläufe können Abbildung 5-40 entnommen werden.

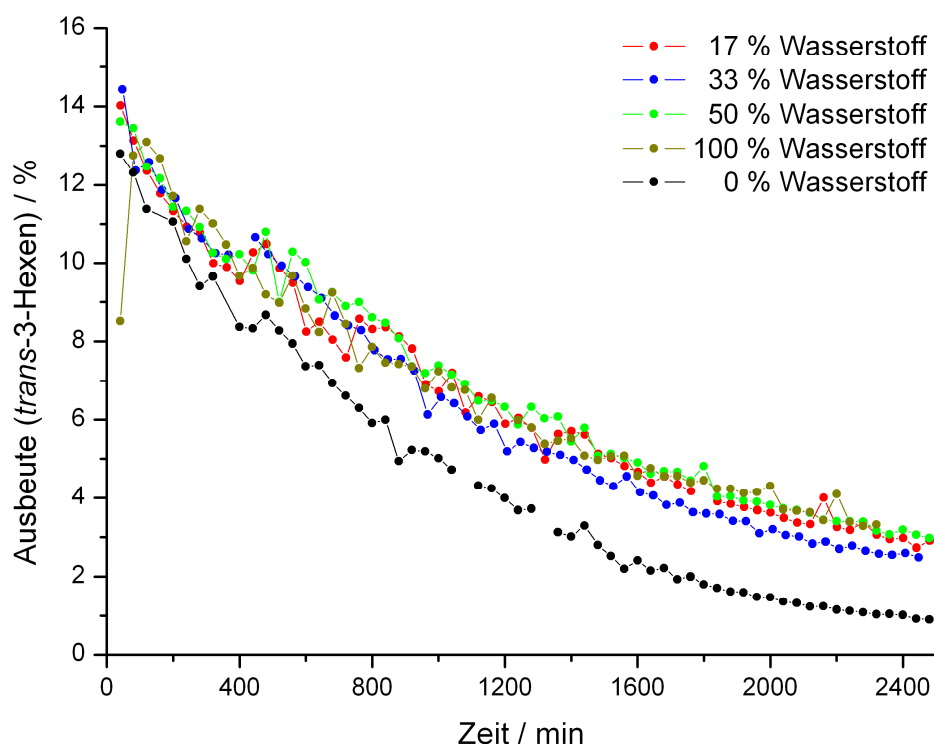


Abbildung 5-40: Zeitlicher Ausbeuteverlauf bei Zusatz von Wasserstoff (80 °C, 40 bar).

Die Abbildung zeigt deutlich den positiven Effekt des zugesetzten Wasserstoffs. Durch den Zusatz konnte die Geschwindigkeit der Desaktivierung signifikant verringert werden. Bei ungefähr gleichen Anfangsaktivitäten der Kurven weisen die Versuche mit Wasserstoffzusatz auch noch nach 2400 Minuten höhere Ausbeuten an *trans*-3-Hexen auf, als der ebenfalls dargestellte Referenzversuch (schwarz) ohne Wasserstoff unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen.

Durch die offenkundige Verringerung der Desaktivierungsgeschwindigkeit kann demnach die eingangs aufgestellte Theorie des hydrierenden Abbaus blockierender Spezies oder der Unterdrückung der Ablagerung dieser Substanzen bekräftigt werden.

Die Gruppe um Tysoe^[Wug98] untersuchte die Bildung von Vercokungsprodukten auf Wolframkatalysatoren bei der Hochtemperaturmetathese von Propen. Bei der anschließenden

Behandlung des desaktivierten Katalysators mit Wasserstoff stellten sie einen deutlichen Abbau des Colelayers fest. Durch die Zugabe des Wasserstoffs während der Reaktion konnten sowohl eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit hinsichtlich der Metathese als auch eine Verringerung der abgeschiedenen Cokemenge erreichen.

5.5.12 Einfluss von Sauerstoff auf die Desaktivierung

In analoger Weise zur vorherigen Versuchsreihe wurde der Einfluss von gelöstem Sauerstoff auf die Reaktion untersucht. Falls die Desaktivierung des Rheniumoxidkatalysators auf eine Verkokung zurückzuführen ist, könnte Sauerstoff durch katalytische Einflüsse auch schon bei den geringen Temperaturen zu einem partiellen oxidativen Abbau der koksartigen Ablagerungen und damit zu einer Verlangsamung der desaktivierenden Prozesse beitragen.

Durch die Überlagerung des 1-Butens im Vorratsgefäß mit Mischungen von Sauerstoff in Helium wurde das Alken mit gelöstem Sauerstoff angereichert und anschließend zur Reaktion eingesetzt. Es wurden Versuche mit 10, 21 und 35 % (L L^{-1}) sowie ohne Sauerstoff in der Gasphase durchgeführt (Die resultierenden Stoffmengenanteile des Gases im Alken finden sich in Tabelle 6-9 im Abschnitt 6.4.6). Die Ergebnisse der Versuchsreihe zum Sauerstoffeinfluss sind in chronologischer Reihenfolge in Abbildung 5-41 dargestellt.

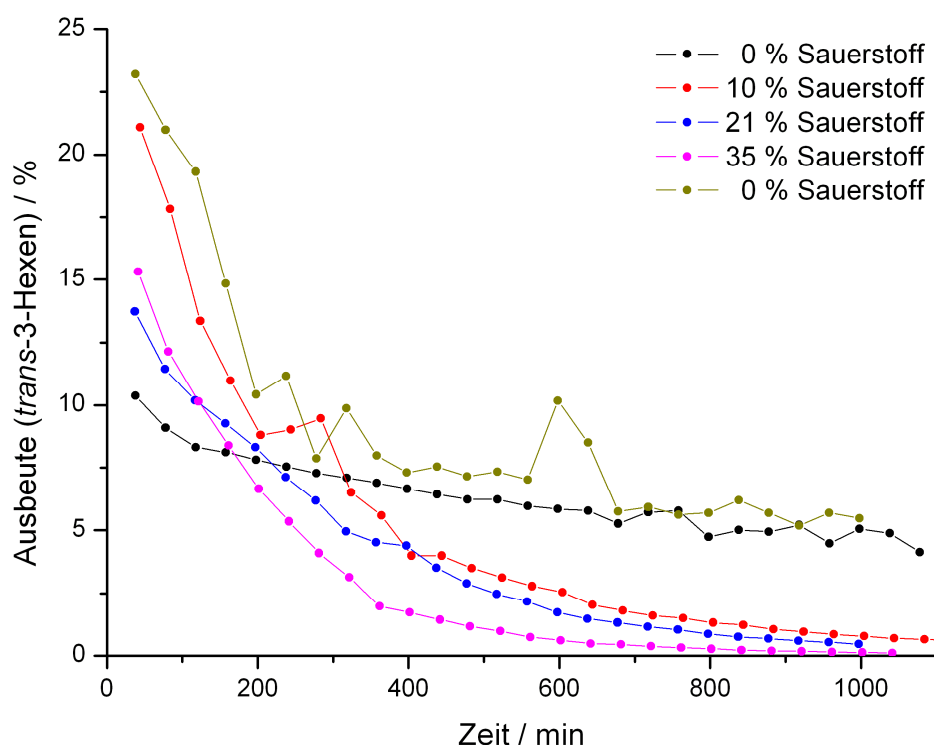


Abbildung 5-41: Versuchsreihe zum Einfluss von Sauerstoff auf die Desaktivierung (80 °C, 40 bar).

Bei Zusatz von Sauerstoff zeigt sich eine, verglichen mit den Referenzversuchen ohne Sauerstoff, signifikante Beschleunigung der Desaktivierung. Die Reaktion kommt bereits nach etwa 800 bis 1000 Minuten nahezu vollständig zum Erliegen. Die Geschwindigkeit der Desaktivierung nimmt mit steigender Sauerstoffmenge leicht zu. Interessanterweise steigt die initiale Ausbeute durch die Behandlung mit Sauerstoff signifikant an und ist auch nach dem letzten Referenzversuch ohne Sauerstoff höher als bei dem Referenzversuch zu Beginn der Reihe. Dabei ergeben sich jedoch im Langzeitverhalten beider Referenzen im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede.

Signifikant erhöhte Aktivitäten des Rheniumoxidkatalysators bei der Metathese von Propen (allerdings in der Gasphase) nach vorheriger Behandlung eine partiell reduzierten Katalysators mit elementarem Sauerstoff wurden auch Nakamura et. al.^[Nak82] gefunden. Bei gleichzeitigem Zusatz von Sauerstoff zum Alken stellten sie in Übereinstimmung mit den hier gezeigten Ergebnissen eine starke Desaktivierung fest, deren Ursachen sie aber nicht erklären konnten.

Rheniumoxidkatalysatoren können neben der Alkenmetathese zur Durchführung einer Reihe weiterer Reaktionstypen eingesetzt werden, unter anderem auch für Partialoxidationen^[Mou88].

Es könnte daher parallel zur untersuchten Reaktion zur Bildung geringer Mengen an Oxigenaten kommen, die bekanntlich zur Desaktivierung des Katalysators beitragen (Alkohole, Carbonylverbindungen)^[Ami91].

5.5.13 Einfluss von Kohlenmonoxid auf die Desaktivierung

Kohlenmonoxid könnte möglicherweise durch seine Eigenschaft als Reduktionsmittel ähnlich wie Wasserstoff (in Abschnitt 5.5.11) der Desaktivierung entgegenwirken und dadurch für eine verlängerte Standzeit des Katalysators sorgen. In analoger Weise zu den vorherigen Versuchsreihen unter Zusatz gasförmiger Komponenten zum 1-Buten wurden dem Edukt bei den hier dargestellten Versuchen unterschiedliche Mengen Kohlenmonoxid zugesetzt.

Durch Druckbeaufschlagung des Edukts im Vorratsgefäß mit einer Mischung mit einem Volumenanteil von 50 % (L L^{-1}) Kohlenmonoxid in Helium wurde ein Stoffmengenanteil gelösten Kohlenmonoxids von 0,40 % (mol mol^{-1})^[Asp01] im Alken eingestellt. Die Resultate der Metathese von 1-Buten mit und ohne den Zusatz von Kohlenmonoxid können Abbildung 5-42 entnommen werden.

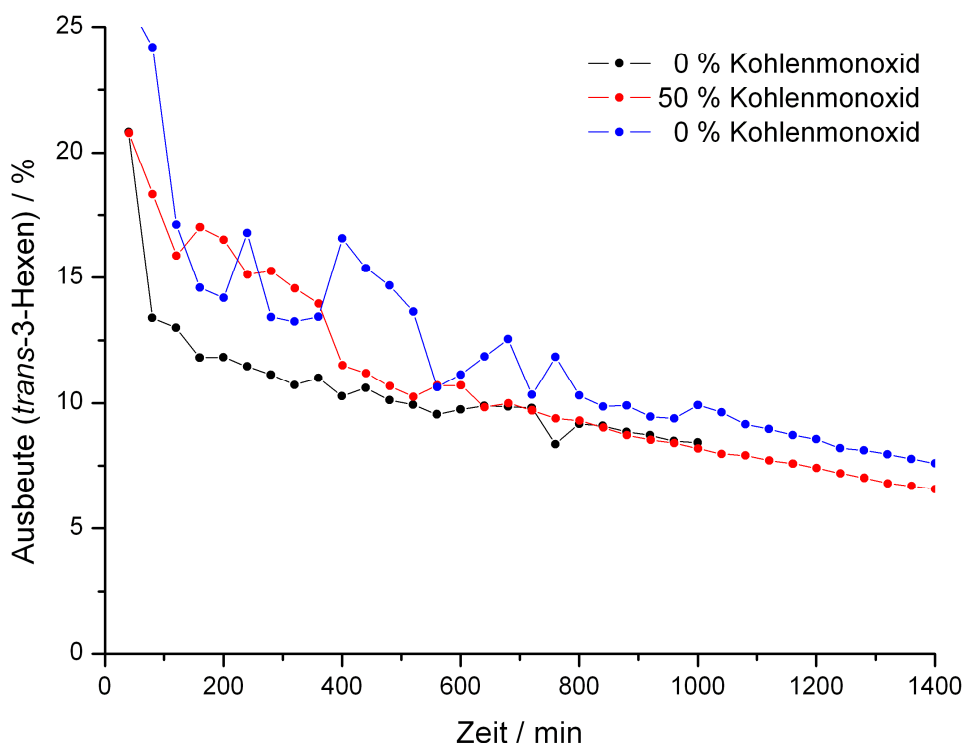


Abbildung 5-42: Zeitlicher Ausbeuteverlauf bei Zusatz von Kohlenmonoxid (80 °C, 40 bar).

Der Zusatz von Kohlenmonoxid führt im Rahmen der Messgenauigkeit zu keiner Änderung der Reaktivität oder des Desaktivierungsverhaltens des untersuchten Katalysators. Die anfängliche Vermutung einer positiven Beeinflussung des zeitlichen Aktivitätsverlaufs durch das Reduktionsmittel Kohlenmonoxid konnte daher nicht bestätigt werden. Auf eine weitere Auswertung der Ergebnisse wird daher verzichtet.

5.5.14 Einfluss von Kohlendioxid auf die Desaktivierung

Aufgrund der zahlreichen reaktionstechnischen Vorteile überkritischer Fluide als Reaktionsmedium (siehe Abschnitt 3.3.3) und einiger Beispiele für komplexere Metathesen in überkritischem Kohlendioxid^[Für01] wurde zur Eruierung der Durchführbarkeit einer heterogen-katalysierten Butenmetathese in überkritischem Kohlendioxid zunächst der Einfluss geringerer Mengen Kohlendioxid im 1-Buten auf die Geschwindigkeit der Desaktivierung untersucht.

Wie schon beim Kohlenmonoxid wurden auch hier wiederum Mischungen von Kohlendioxid und Helium in einem Gaszylinder angesetzt und im Vorratsgefäß auf das 1-Buten geleitet. Durch die unterschiedlichen Volumenanteile des Kohlendioxids im Helium konnten auch unterschiedliche Gehalte des Gases im Alken eingestellt werden. Die kinetischen Ergebnisse des Experiments mit einem Volumenanteil von 50 % (L L^{-1}) Kohlendioxid in der Gasphase und einem resultierenden Stoffmengenanteil von 1,66 % (mol mol^{-1})^[Asp01] des Gases im 1-Buten sind in Abbildung 5-43 zu sehen.

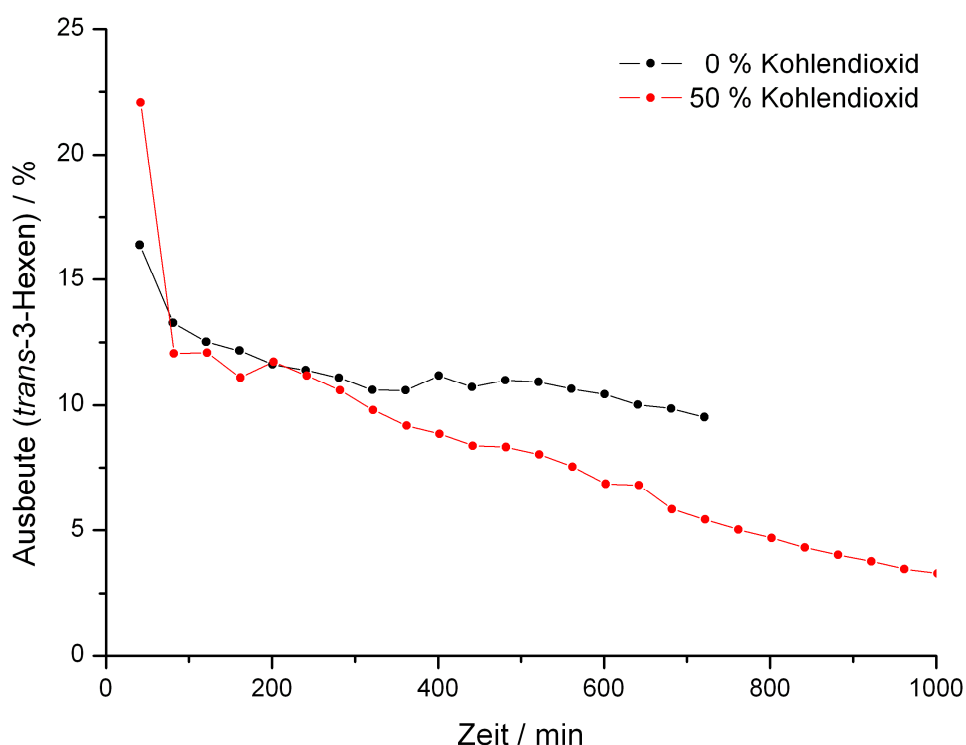


Abbildung 5-43: Zeitlicher Ausbeuteverlauf bei Zusatz von Kohlendioxid (80 °C, 40 bar).

Die Desaktivierung des Katalysators ist unter Anwesenheit von gelöstem Kohlendioxid verglichen mit dem Referenzversuch ohne Zusatz von Kohlendioxid signifikant beschleunigt. Die Ausbeute beträgt nach ungefähr 700 Minuten mit 5,4 % nur noch etwa die Hälfte der Ausbeute des kohlendioxidfreien Versuchs.

Über die Wirkung des Kohlendioxids besteht bisher keine Klarheit. Es finden sich nach gegenwärtigem Kenntnisstand auch keine vergleichbaren Ergebnisse anderer Autoren in der Literatur.

5.5.15 Einfluss organischer Basen auf die Desaktivierung

Hierbei galt herauszufinden, welchen Einfluss organische Basen auf die Desaktivierung des Katalysators ausüben können. Da die katalytische Aktivität des komplexen Katalysatorsystems lediglich den aciden Spezies zugeschrieben wird (zum Aufbau und der Reaktivität des Katalysators siehe Abschnitte 3.4.4 und 3.4.5), sollten basische Substanzen über Säure-Base-Wechselwirkungen stark zur Vergiftung der Aktivzentren beitragen.

Als einfache Modellsubstanz für organische Basen wurde der Stickstoffheterocyclus Pyridin ausgewählt. Das Pyridin wurde ähnlich den Versuchen mit Wasserzusatz (siehe Abschnitt 5.5.10) in das Vorratsgefäß eingewogen und mit 1-Buten homogenisiert. Aufgrund des außergewöhnlich starken Aktivitätsabfalls wurde der Versuch zur Validierung des Ergebnisses wiederholt. Die Ausbeuten der Metatheseprodukte als Funktion der Prozesszeit sind in Abbildung 5-44 dargestellt.

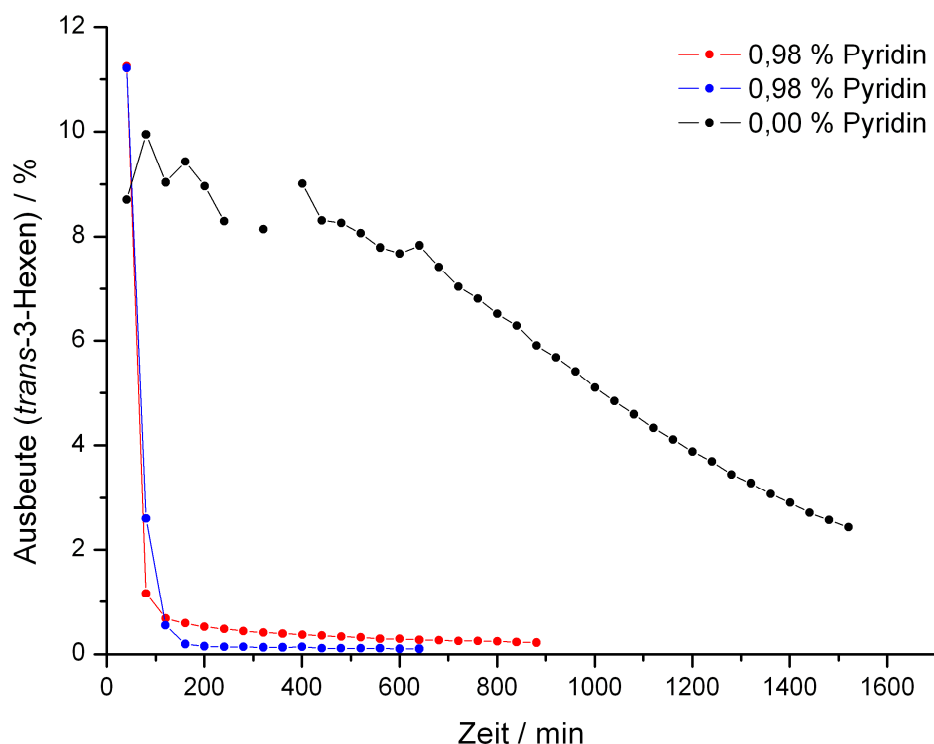


Abbildung 5-44: Zeitlicher Ausbeuteverlauf bei Zusatz von Pyridin (80 °C, 40 bar).

Das Diagramm zeigt eine deutliche Beschleunigung des Desaktivierungsvorgangs aufgrund der selektiven Vergiftung durch das zugesetzte Pyridin. Die organische Base bindet offensichtlich verstärkt an die sauren Rheniumzentren, welche für die katalytische Aktivität verantwortlich zeichnen. Die Vergiftung des Katalysators durch Pyridin ist in Abbildung 5-45 angedeutet.

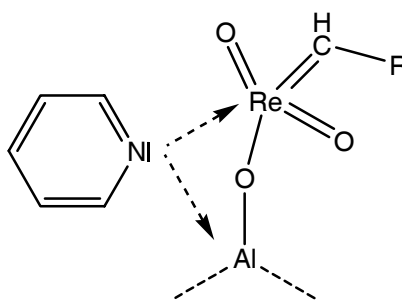


Abbildung 5-45: Vergiftung des Katalysators durch Pyridin.

Daher kommt die Reaktion auch schon bei diesen geringen Konzentrationen der organischen Base unmittelbar nach Versuchsbeginn (nach etwa 200 Minuten) zum Erliegen. Die Geschwindigkeit der Desaktivierung durch Pyridin ist sehr schnell verglichen mit der zeitlichen Auflösung der Analytik.

Vermutlich sind die sterische Abschirmung des Aktivzentrums durch die organische Base oder die Beeinflussung der elektronischen Struktur durch die Ausbildung des Addukts (Erhöhung der Elektronendichte und damit Verringerung der für die Metathese notwendigen Acidität) als Ursachen für den schnellen Verlust der Katalysatoraktivität zu sehen.

5.5.16 Einfluss von Radikalinhibitoren auf die Desaktivierung

Beim Mechanismus der Metathese handelt es sich um eine Folge pericyclischer Reaktionen. Es soll aber nicht ausgeschlossen werden, dass an den Reaktionsschritten, die zur Desaktivierung des Katalysators führen, auch radikalische Teilschritte beteiligt sind. Daher wurde die Metathese in dieser Versuchsreihe unter Anwesenheit eines gelösten Radikalinhibitors durchgeführt. Als Modellsubstanz wurde der gängige, und auch unter Abwesenheit von Sauerstoff wirksame, Radikalinhibitor Phenothiazin (PTZ) ausgewählt. Die chemische Struktur des Phenothiazins ist in Abbildung 5-46 gegeben.

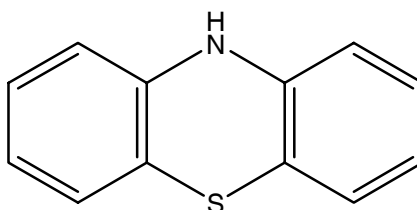


Abbildung 5-46: Struktur von Phenothiazin (PTZ).

Der Feststoff konnte allerdings aufgrund apparativer Probleme nicht im Vorratsbehälter vorgelegt werden, da es dabei ungeachtet der vergleichsweise geringen Löslichkeit in flüssigem 1-Buten wiederholt zum Auskristallisieren der Substanz auf den Kolben der HPLC-Pumpe kam. Das Phenothiazin wurde daher in dem Sinterelement eines Leitungsfilters direkt nach der Pumpe vorgelegt und somit der geförderte Eduktstrom mit dem Inhibitor angereichert. Die experimentellen Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses von Phenothiazin auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit der Metathese von 1-Buten können Abbildung 5-47 entnommen werden.

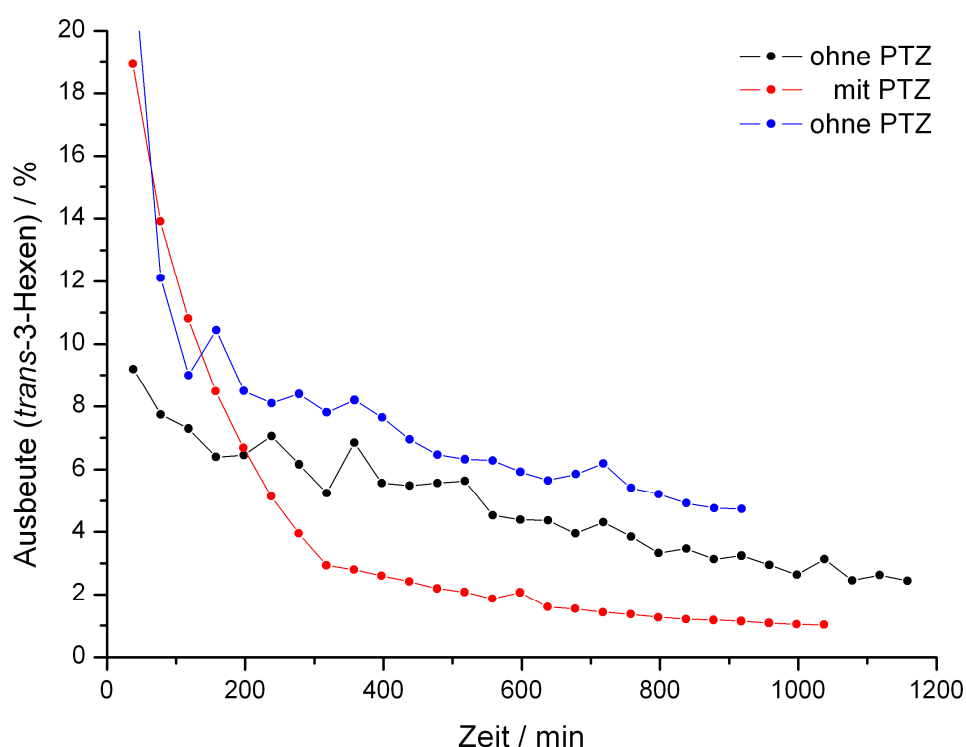


Abbildung 5-47: Verlauf der Ausbeute bei Zugabe von Phenothiazin (80 °C, 40 bar).

Bei Zusatz des Radikalinhibitors ist die Desaktivierung gegenüber den Referenzversuchen signifikant beschleunigt. So liegt die Ausbeute des Hauptprodukts bereits nach etwa 200 Minuten unterhalb der Werte der beiden Referenzversuche. Den weiteren Einfluss des Phenothiazins zeigt ein Vergleich der in chronologischer Reihenfolge durchgeführten drei Experimente, die in Abbildung 5-47 dargestellt sind. Die initiale Aktivität des Katalysators hinsichtlich der Metathese von 1-Buten ist nach Behandlung mit dem Radikalinhibitor gegenüber dem ersten Referenzversuch erhöht. Dennoch scheint die Langzeitstabilität des

Katalysators in beiden Referenzversuchen durch den vergleichbaren Verlauf der Ausbeutekurven ähnlich zu sein.

Die anfängliche Vermutung einer Beteiligung radikalischer Teilschritte an der Desaktivierung scheint sich daher nicht zu bestätigen. In einem solchen Fall wäre durch die Beseitigung der radikalischen Spezies eine deutliche Abnahme der Desaktivierungsgeschwindigkeit zu erwarten gewesen. Möglicherweise ist in analog den Ergebnissen zum Einfluss von Pyridin (in Abschnitt 5.5.15) eine Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des Inhibitors mit den aciden Katalysatorzentren für den raschen Aktivitätsverlust des Katalysators verantwortlich

5.5.17 Einfluss von Ethen auf die Desaktivierung

Um zu untersuchen, ob sich durch die Zugabe von zusätzlichem (nicht aus der Reaktion entstandenen) Ethen die Geschwindigkeit der Bildung des Methylcarbens oder die Lage der gesamten Gleichgewichtsreaktion beeinflussen lassen und sich dadurch Auswirkungen auf die Geschwindigkeit der Desaktivierung ergeben, wurde der Reaktionsmischung während der Durchführung der Metathesereaktion Ethen zudosiert. Das Ethen wurde dem Feed entsprechend der einzustellenden Konzentration und der aktuellen Fördermenge an 1-Buten direkt am Reaktor über einen Hochdruck-Massendurchflussregler bei dem Betriebsdruck von 40 bar zugemischt. Die Metathese wurde mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der beiden Alkene mit 0 bis 19,6 % (g g^{-1}) Ethen jeweils bei einer konstanten Temperatur von 80 °C durchgeführt. Die Resultate der Mischungsreihe mit Ethen sind in Abbildung 5-48 dargestellt.

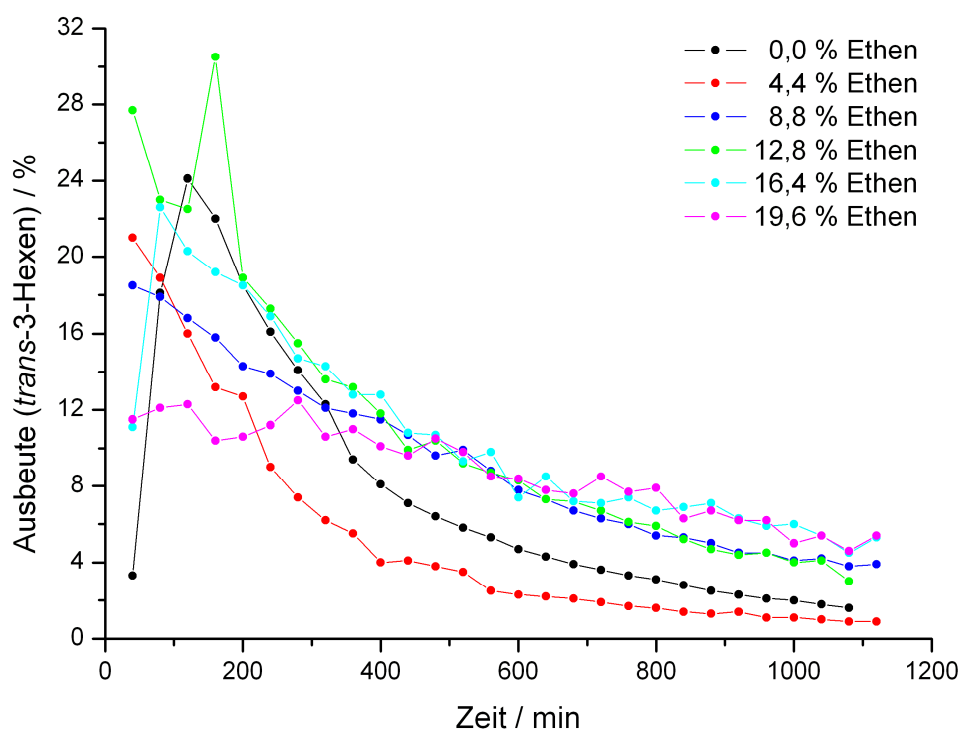


Abbildung 5-48: Zeitlicher Ausbeuteverlauf bei Zusatz von Ethen (80 °C, 40 bar).

Die Desaktivierung verläuft bei Zusatz größerer Mengen von zusätzlichem, d.h. nicht aus der Reaktion ohnehin entstandenem, Ethen deutlich langsamer. Bei einem Ethenanteil von 4,4 % scheint die Desaktivierung schneller zu verlaufen als bei dem Referenzversuch ohne Zusatz von Ethen. Bei allen Experimenten mit höheren Ethenanteilen verläuft sie hingegen aber wieder langsamer, wodurch ein längerer produktiver Einsatz des Katalysators ermöglicht erzielt wird.

Eine eindeutige Erklärung für die dargestellten Resultate kann bei dem gegenwärtigen Kenntnisstand über die Ursachen der Desaktivierung nicht gegeben werden. Möglicherweise bewirkt der zusätzliche Ethenanteil eine Verschiebung des Verhältnisses zwischen den beiden beteiligten Rheniumcarbenen (Methyl- und Propylcarben) zugunsten des kürzerkettigen Methylcarbens, die mit der Verringerung der initialen Ausbeute (außer bei dem Experiment mit 12,8 % Ethen) in Einklang steht (siehe Abbildung 5-49). Damit wäre das Ergebnis ein Hinweis dafür, dass die Desaktivierung nur oder zumindest hauptsächlich ausgehend von dem längerkettigen Propylcarben verläuft.

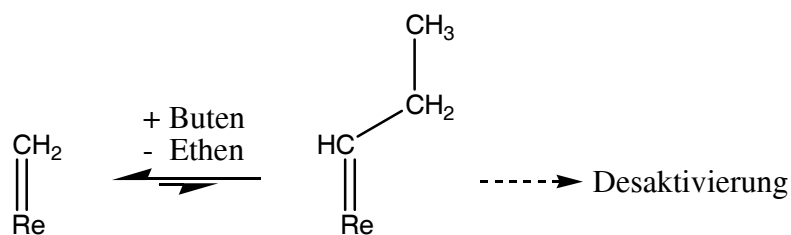


Abbildung 5-49: Verschiebung des Verhältnisses zwischen den Rheniumcarbenen.

5.5.18 Desaktivierung unterschiedlicher Katalysatoren

Abschließend sollte sowohl die Aktivität als auch die Geschwindigkeit der Desaktivierung bei der Butenmetathese des industriellen Katalysators der BASF AG mit den katalytischen Eigenschaften selbst präparierter Katalysatoren verglichen werden. Die Metathese von 1-Buten wurde mit zwei unterschiedlichen Katalysatorbelastungen bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 40 bar sowohl mit den industriellen Katalysatoren der BASF AG als auch mit einem selbst präparierten Katalysator durchgeführt, dessen Präparation bereits in Abschnitt 5.2 besprochen wurde. Die experimentellen Ergebnisse der Metathese von 1-Buten an den beiden Katalysatoren sind in Abbildung 5-50 dargestellt.

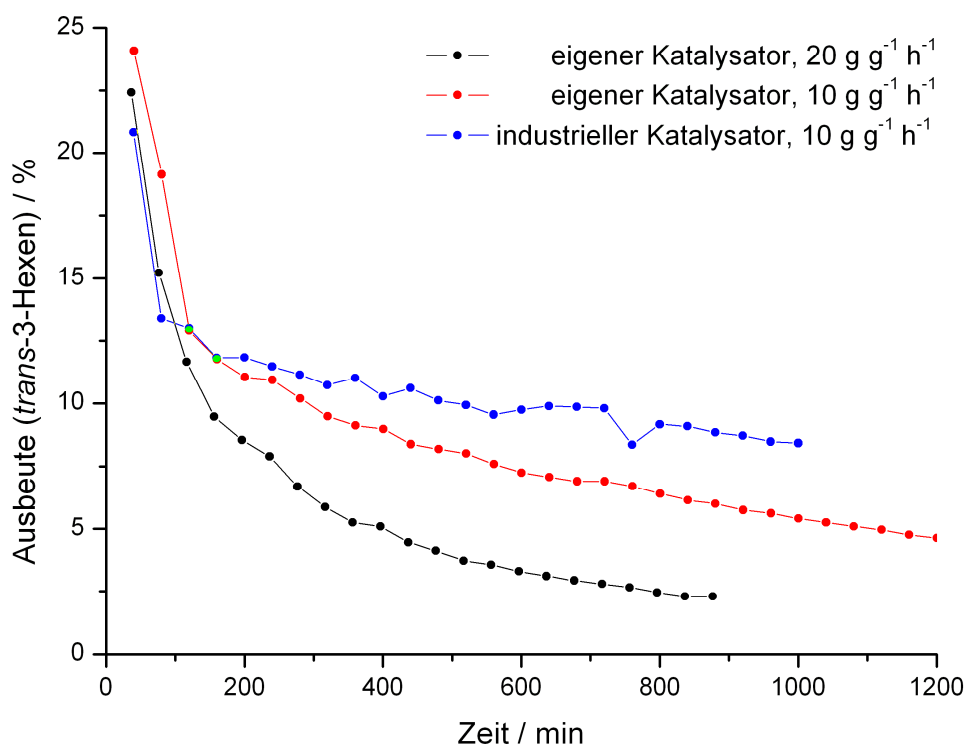


Abbildung 5-50: Zeitlicher Ausbeuteverlauf bei unterschiedlichen Katalysatoren (80 °C, 40 bar).

Der industrielle Katalysator zeigt durch die augenscheinlich langsamere Desaktivierung einen günstigeres Langzeitverhalten, als der selbst präparierte Rheniumkatalysator auf Basis des gleichen Trägermaterials. Durch den günstigeren Aktivitätsverlauf des industriellen Katalysators bleibt die Ausbeute am Hauptprodukt *trans*-3-Hexen über einen längeren Zeitraum auf höherem Niveau. Obwohl der eigene Katalysator eine bedeutend höhere Rheniumbeladung aufweist, kann durch diesen kein signifikant höherer Umsatz erzielt werden.

Aufgrund der vertraulichen Behandlung der Herstellungsprozesse industrieller Katalysatoren besteht keine Kenntnis über die exakte Zusammensetzung oder die genaue Präparation des verwendeten Katalysators (BASF AG, Charge 84325). Der Katalysator wurde ebenfalls durch Imprägnierung des Trägermaterials (γ - Al_2O_3) mit einer wässrigen Rheniumlösung und anschließender Kalzinierung dargestellt, weitere Präparationsdetails sind hingegen nicht bekannt.

Es wurden bis heute zahlreiche Ansätze zur Beeinflussung der Reaktivität des Rheniumoxidkatalysators durch Zusätze publiziert (siehe auch Abschnitt 3.4.5). So kann die Aktivität des Katalysators durch weitere Metalloxide wie z.B. Vanadiumpentoxid (V_2O_5), Molybdäntrioxid (MoO_3) oder Wolframtrioxid (WO_3)^[Nak77, Imh85] merklich gesteigert werden. Ebenso tragen beispielsweise zugesetzte Säuren (Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure)^[Hie94] oder Platin^[Par98] zu einer merklichen Aktivitätssteigerung bei.

Die Präparationsstrategie und der eventuelle Zusatz von Promotoren nimmt demnach sowohl auf die Aktivität des Katalysators als auch auf dessen Langzeitstabilität großen Einfluss. Möglicherweise liegt hierin die Ursache für das unterschiedliche Aktivitätsverhalten der verglichenen Katalysatoren begründet.

5.6 Spektroskopische Untersuchungen (DRIFTS)

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zur Metathese verschiedener Alkene mittels DRIFTS (Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie) aufgeführt.

Da in der Literatur noch keine vollständige Klarheit über die Ursachen der Desaktivierung des Rheniumoxidkatalysators bei der Alkenmetathese besteht, wurden die spektroskopischen Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, Informationen über eventuelle Adsorbate auf der Katalysatoroberfläche zu erhalten, welche mit der Desaktivierung im Zusammenhang stehen.

Bei einer Desaktivierung des Katalysators durch Vercoken der aktiven Oberfläche oder durch Adsorption von Katalysatorgiften wären die Adsorbate durch die Oberflächensensitivität der DRIFTS in beiden Fällen in den Differenzspektren (siehe Abbildung 5-53) des Katalysators zu erkennen.

Die pulverisierten Katalysatorproben wurden in Analogie zu den kinetischen Untersuchungen zunächst einer zweistündigen Aktivierung bei 450 °C (maximal zulässige Betriebstemperatur der Messzelle) mit synthetischer Luft unterzogen. Nach dieser stets identischen Vorbehandlung erfolgte die Reaktion mit jeweils 10 % (L L⁻¹) Alken in Stickstoff bei einer konstanten Temperatur von 80 °C unter Normaldruck. Die Alkene konnten nur in Verdünnung mit Stickstoff eingesetzt werden, da es an den Absorptionsmaxima der reinen Substanzen in der bestehenden Apparatur zur vollständigen Absorption der Infrarotstrahlung kam.

Neben der Untersuchung des Katalysators bei der Metathese von 1-Buten, der das Hauptinteresse galt, wurde die Reaktion weiterer Alkene mittels DRIFTS examiniert. Aufgrund des in der Literatur^[McC91, Far80, Gru80] genannten Zusammenhangs zwischen allylischen Wasserstoffatomen und dem Eintreten der Initiierungsreaktion zu den katalytisch aktiven Rheniumcarbenen wurden ergänzend Propen, als das einfachste Alken mit Allylfunktion, und Ethen ohne allylischen Wasserstoff eingesetzt. Eine Übersicht über die durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen an der Katalysatoroberfläche gibt die untenstehende Tabelle 5-11.

Tabelle 5-11: Durchgeführte oberflächenspektroskopische Versuche.

Feed	Temp. / °C	Abschnitt
10 % (L L ⁻¹) 1-Buten in Stickstoff	80	5.6.1
10 % (L L ⁻¹) Propen in Stickstoff	80	5.6.2
10 % (L L ⁻¹) Ethen in Stickstoff	80	5.6.3
je 5 % (L L ⁻¹) 1-Buten und Ethen in Stickstoff	80	5.6.5

Zuvor wurden wiederum Blindversuche mit dem unbeladenen Trägermaterial (γ -Al₂O₃ ohne Re₂O₇) unter 10 % (L L⁻¹) 1-Buten in Stickstoff bei 80 °C durchgeführt, um eine eventuelle Fehlinterpretation der Adsorbatspektren auszuschließen.

5.6.1 Versuch mit 1-Buten

Nach der Vorbehandlung wurde zunächst ein Spektrum des Katalysators unter inerter Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet und anschließend die Metathese mit 10 % (L L^{-1}) 1-Buten in Stickstoff bei 80 °C und unter Normaldruck durchgeführt. Eine vergleichende Gegenüberstellung des Katalysatorspektrums unter Stickstoff und des ersten Spektrums unter 1-Buten ist in Abbildung 5-51 zu sehen.

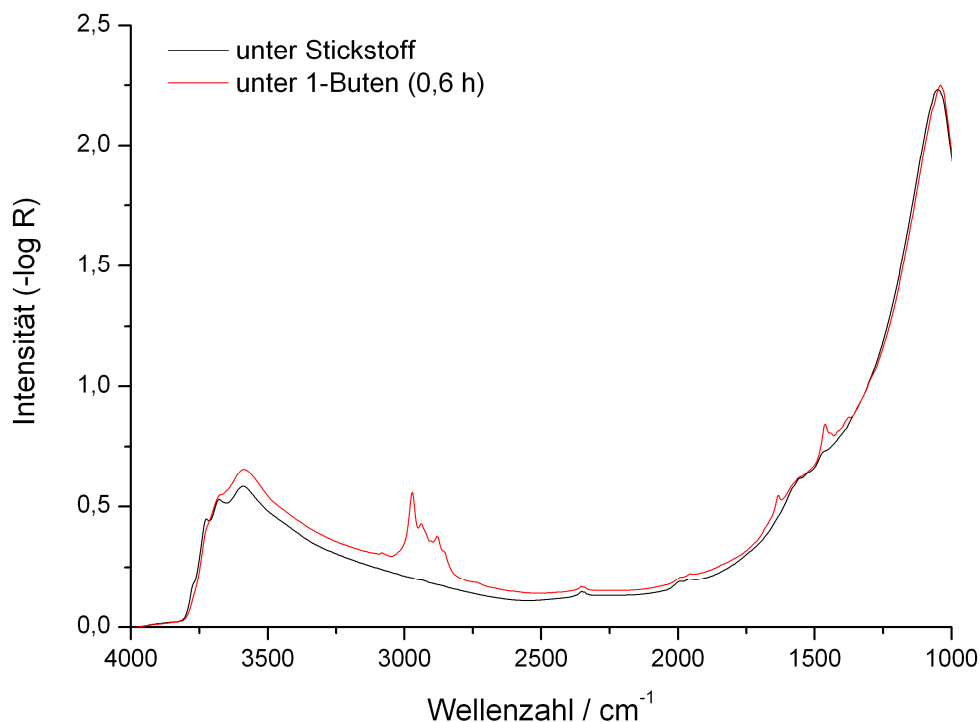


Abbildung 5-51: Vergleich der Katalysatorspektren unter Stickstoff und 1-Buten (80 °C, Normaldruck).

Man erkennt bereits nach der vergleichsweise kurzen Zeit eine deutliche Veränderung des Infrarotspektrums bei Kontakt mit dem Alken, welche sich in dem Aufwachsen mehrerer Banden äußert. Noch deutlicher ist das Bandenwachstum im Differenzspektrum zu erkennen, das durch Subtraktion der Spektren erhalten wurde (siehe Abbildung 5-52 unten). Der Vergleich mit dem Gasphasenspektrum des 1-Butens (Abbildung 5-52 oben) zeigt aber auch, dass trotz der Subtraktion der Rohspektren von der Referenzsubstanz Kaliumbromid ein Beitrag der Gasphase bei dieser Art der Spektrensubtraktion nicht ausgeschlossen werden kann.

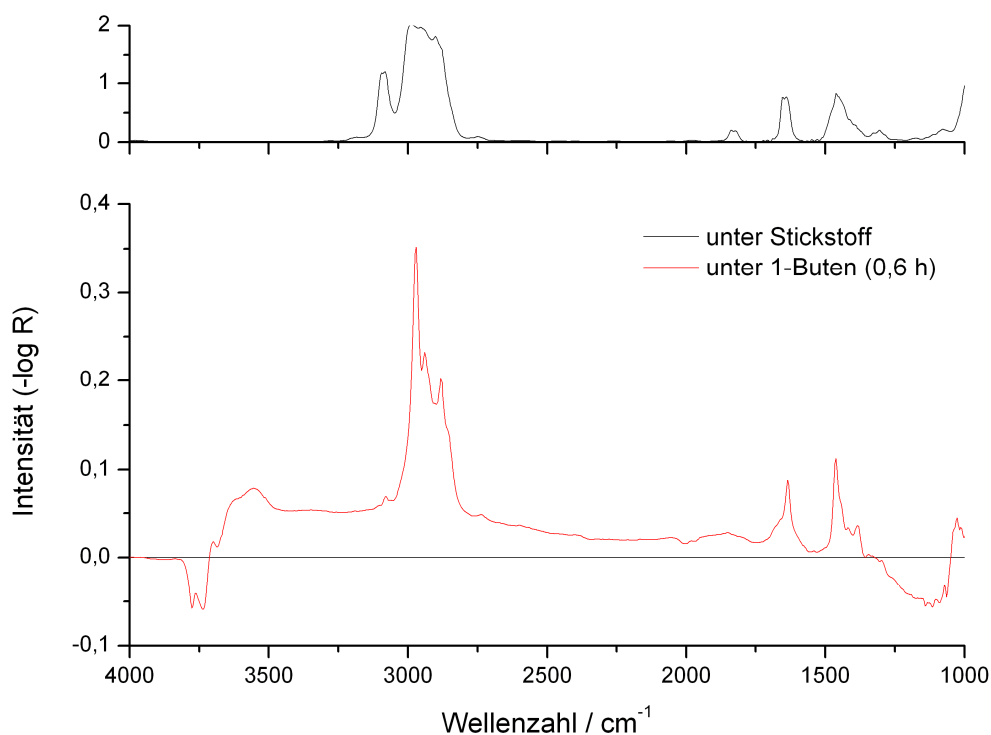


Abbildung 5-52: Differenzspektrum des Katalysators unter 1-Buten (unten, 80 °C, Normaldruck) mit Gasphasenspektrum von 1-Buten (oben).

Die Bildung des in Abbildung 5-52 gezeigten und der im weiteren Verlauf dieses Abschnitts dargestellten verschiedenen Differenzspektren ist in Abbildung 5-53 verdeutlicht.

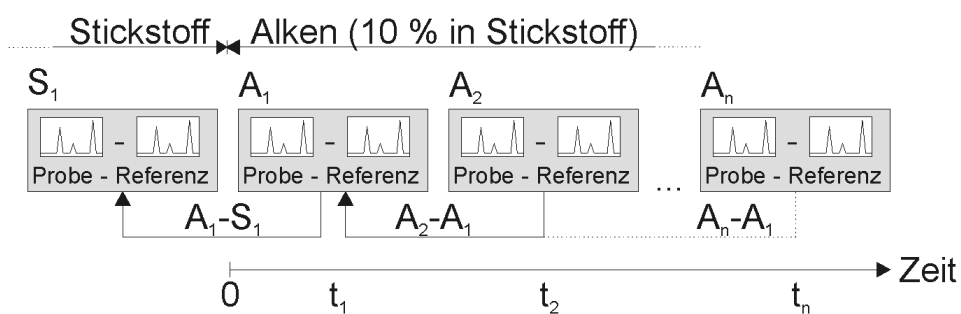


Abbildung 5-53: Schematische Darstellung der Spektrensubtraktion.

Das Spektrum in Abbildung 5-52 stellt somit die Differenz $A_1 - S_1$ dar. Zur weiteren Auswertung wurde jedoch immer das erste Spektrum unter 1-Buten (das Referenzspektrum A_1) von den folgenden Spektren subtrahiert, da es unter der gleichen Gasatmosphäre aufgenommen wurde. Die dadurch erhaltenen Differenzspektren ($A_2 - A_1$ bis $A_n - A_1$) sind somit

nicht mehr durch einen Beitrag der Gasphase oder eventueller Beläge auf den Zellfenstern zum gemessenen Infrarotspektrum verfälscht und zeigen direkt die Zunahme der Adsorbate auf der Katalysatoroberfläche. Die Zeitskala der dargestellten Spektren beginnt daher auch nicht beim Zeitpunkt Null sondern zur Zeit der Aufnahme des zweiten Spektrums unter 1-Buten (A_2).

Als nachteilig erweist sich auf den ersten Blick, dass bei diesem Vorgehen die bis zum Zeitpunkt der Aufnahme des ersten Spektrums unter Buten ablaufenden Prozesse mit vergleichsweise hoher Intensität (vgl. Abbildung 5-52) in den Differenzspektren nicht mehr abgebildet sind. Es wurde dabei jedoch von einem Beitrag beider Vorgänge am Katalysator zum Infrarotspektrum ausgegangen, wobei die Katalysatorinitiierung zu den aktiven Carbenen in Anlehnung an die Ergebnisse von McCoy et. al.^[McC91] vergleichsweise schnell abläuft und wahrscheinlich schon vor der Aufzeichnung des ersten Spektrums abgeschlossen ist und erst im weiteren Verlauf die deutlich langsamere Desaktivierung einsetzt, welcher das Hauptinteresse der Untersuchung galt. Die Desaktivierung sollte daher durch diese Art der Differenzbildung hinreichend gut zu beobachten sein.

Einige ausgewählte der, in zeitlicher Abfolge, aufgezeichneten Differenzspektren des pulverisierten $Re_2O_7/\gamma-Al_2O_3$ Katalysators während der Reaktion mit 1-Buten sind in Abbildung 5-54 dargestellt.

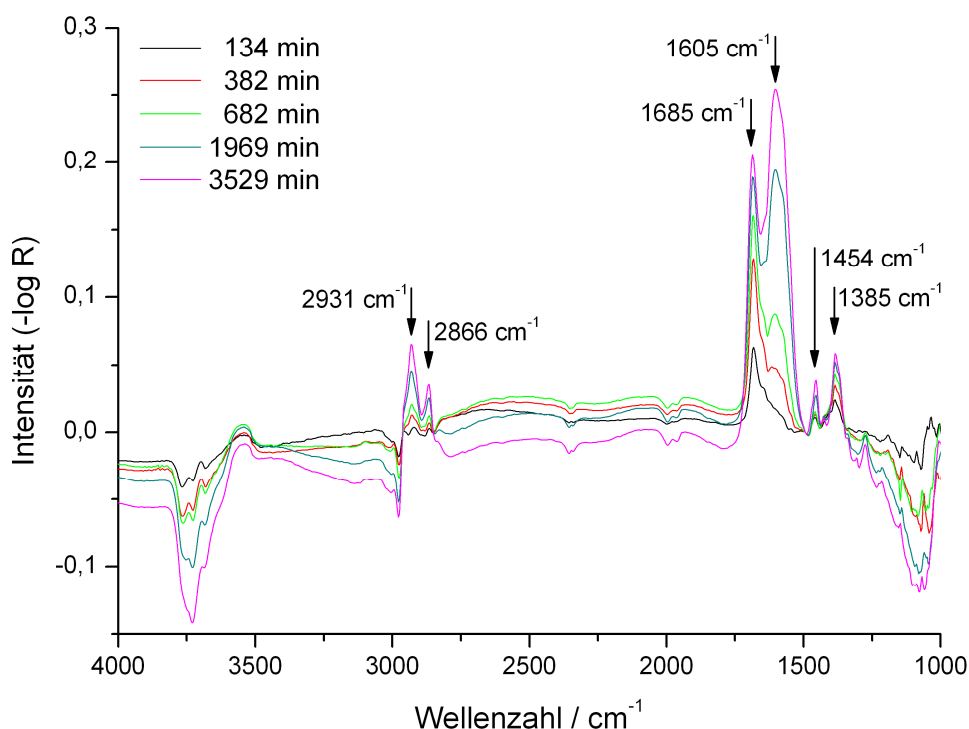


Abbildung 5-54: Differenzspektren bei der Metathese von Buten (80 °C, Normaldruck).

In den Spektren der Adsorbate des Katalysators sind mit fortschreitender Reaktionsdauer signifikant aufwachsende Banden zu erkennen. Eindeutig festzustellen sind drei Gruppen, bestehend aus jeweils zwei Peaks. Zwei kleinere Peaks finden sich zunächst bei 1385 und 1454 cm^{-1} . Der zu Beginn der Reaktion größte Peak findet sich bei 1685 cm^{-1} , gefolgt von einer zunächst kleineren Schulter bei 1605 cm^{-1} , die allerdings interessanterweise nach längeren Versuchsdauern über das erstgenannte Signal hinauswächst. Das ermittelte Intensitätsverhältnis (siehe auch weiter unten) der beiden Peaks kehrt sich nach etwa 2000 Minuten um. Eine weitere Peakgruppe findet sich zu höheren Energien verschoben in Form zweier zusätzlicher Peaks bei 2866 und 2931 cm^{-1} . Weiterhin finden sich zwei in ihrer Intensität abnehmende breite Banden ("negative" Banden) zwischen 3600 und 3800 cm^{-1} sowie zwischen 1000 und 1250 cm^{-1} .

Die Banden in den Differenzspektren wurden anhand der spezifischen Wellenzahlbereiche den Schwindungsmodi potentieller adsorbierter Spezies zugeordnet^[Hes95]. Bei den Signalen bei 2866 und 2931 cm^{-1} könnte es sich demnach um (C-H)-Valenzschwingungen und bei der Bande bei 1454 cm^{-1} um (C-H)-Deformationsschwingungen von Methyl- oder Methylen-Gruppen handeln. Die Bande bei 1385 cm^{-1} hingegen spricht für eine symmetrische

Deformationsschwingungen von Methylgruppen. Die verbreiterte Bande zwischen etwa 1000 und 1250 cm^{-1} könnte durch Metall-Sauerstoff-Schwingungen und die weitere breite Bande zwischen etwa 3600 und 3800 cm^{-1} könnte durch die Schwingungen von Hydroxylgruppen auf der Festkörperoberfläche hervorgerufen werden. Die Banden bei 1605 und 1685 cm^{-1} konnten bisher nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Der Peak bei 1605 cm^{-1} könnte allerdings aus den (C=C)-Streckschwingungen (polyolefinischer) cokeartiger Ablagerungen resultieren, vergleichbar denen die von Pazé et. al.^[Paz99] bei der Isomerisierung von 1-Buten an Zeolithen gefunden wurden. Der Peak bei 1685 cm^{-1} liegt im typischen Bereich von (C=O)-Schwingungen^[Ryc01] adsorbierter Spezies und würde demnach zusätzlich für eine Reduktion des Rheniumoxids oder des Trägermaterials sprechen. Die Zuordnungen sind in Abbildung 5-55 veranschaulicht.

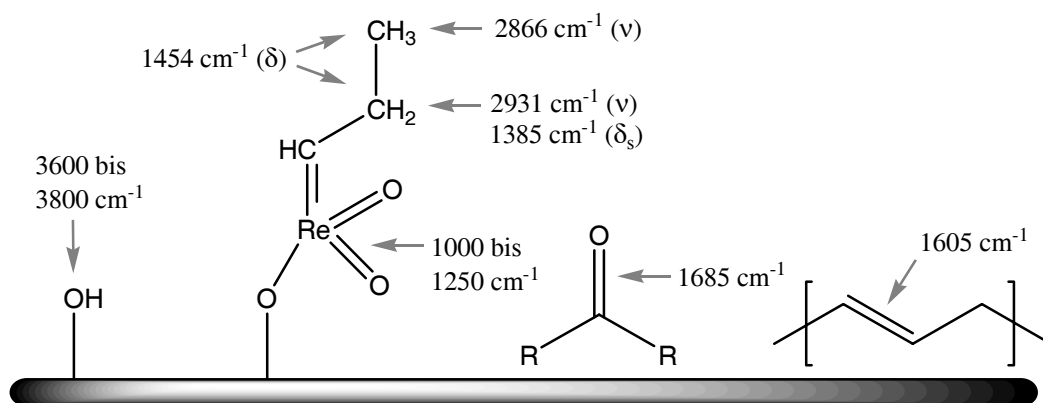


Abbildung 5-55: Den Wellenzahlen zugeordnete Schwingungen potentieller Adsorbate.

Das Ausbleiben der für Alkylidengruppen typischen Valenzschwingung^[Hes95] zwischen 3075 und 3095 cm^{-1} (siehe Abbildung 5-52 und Abbildung 5-54) spricht für die Abwesenheit von Wasserstoff an mehrfachgebundenen Kohlenstoffatomen. Dies könnte aus einem katalytisch aktiven Carben resultieren, bei dem die Alkylidengruppe formal durch die Doppelbindung zum Rhenium ersetzt wurde, oder aber durch desaktivierende Oligo- respektive Polymere bedingt sein, die nur noch Einfachbindungen aufweisen.

Die einzelnen Differenzspektren wurden jeweils an geeigneten Wellenzahlen aneinander ausgerichtet (im Folgenden als Stützstelle bezeichnet) und die Höhen der Peaks ermittelt. Die ausgewerteten Peakhöhen der Signale bei 1605 (Stützstelle 1489 cm^{-1}), 1685 (Stützstelle 1489 cm^{-1}) und 2931 cm^{-1} (Stützstelle 2893 cm^{-1}) sind in Abbildung 5-56 gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

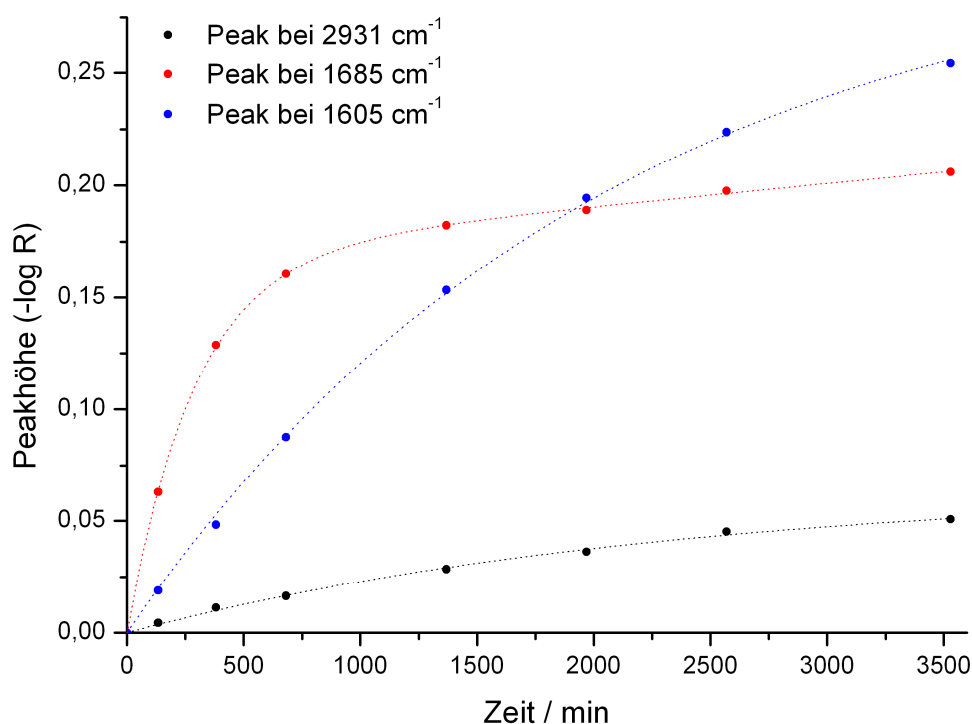


Abbildung 5-56: Zunahme der Peakhöhen unter 1-Buten (80 °C, Normaldruck).

Abbildung 5-56 zeigt deutlich die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der beiden Peaks bei 1605 und 1685 cm⁻¹. Die Intensität des dritten ausgewerteten Peaks bleibt hinter den beiden erstgenannten zurück.

Aus den Kurvenverläufen ist zu erkennen, dass es sich um zwei Prozesse mit unterschiedlicher Kinetik handelt. Das (oberhalb von etwa 600 min) annähernd konstante Verhältnis der Intensitäten der Signale bei 1605 und 2931 cm⁻¹ (in der Abbildung nicht dargestellt) weist auf die gleiche oder zumindest auf eine gekoppelte Kinetik des Bandenwachstums hin. Die Höhen des Peaks bei 1685 cm⁻¹ zeigen dagegen einen gänzlich unterschiedlichen Verlauf.

Bemerkenswert ist, dass das Aufwachsen von Adsorbatspektren auf dem Katalysator durch den zeitlichen Verlauf der Peakhöhen und das zu erkennbare Sättigungsverhalten mit der Kinetik der Desaktivierung des Katalysators in Zusammenhang zu stehen scheinen.

Zur weiteren Auswertung wurden zusätzlich die Intensitäten der negativen Banden im Bereich der Hydroxylgruppenschwingungen von etwa 3600 bis 3800 cm⁻¹ ausgewertet, die in Abbildung 5-57 vergrößert dargestellt sind.

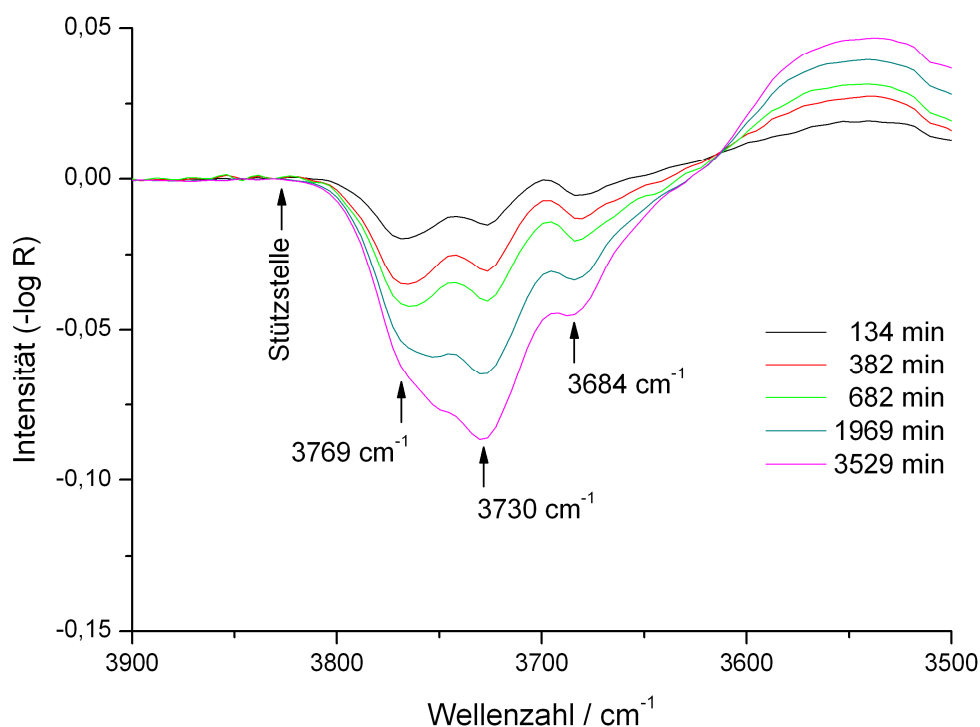


Abbildung 5-57: Vergrößerte Darstellung der Signale im Bereich der Hydroxylgruppenschwingungen.

Von den drei identifizierten negativen Banden bei 3684, 3730 und 3769 cm^{-1} wurde nach Ausrichtung der Spektren (Stützstelle jeweils bei 3827 cm^{-1}) in Analogie zum vorherigen Vorgehen die Signalintensität (negative Bandenhöhe) bestimmt. Sie sind in Abbildung 5-58 mit invertierter Ordinate gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

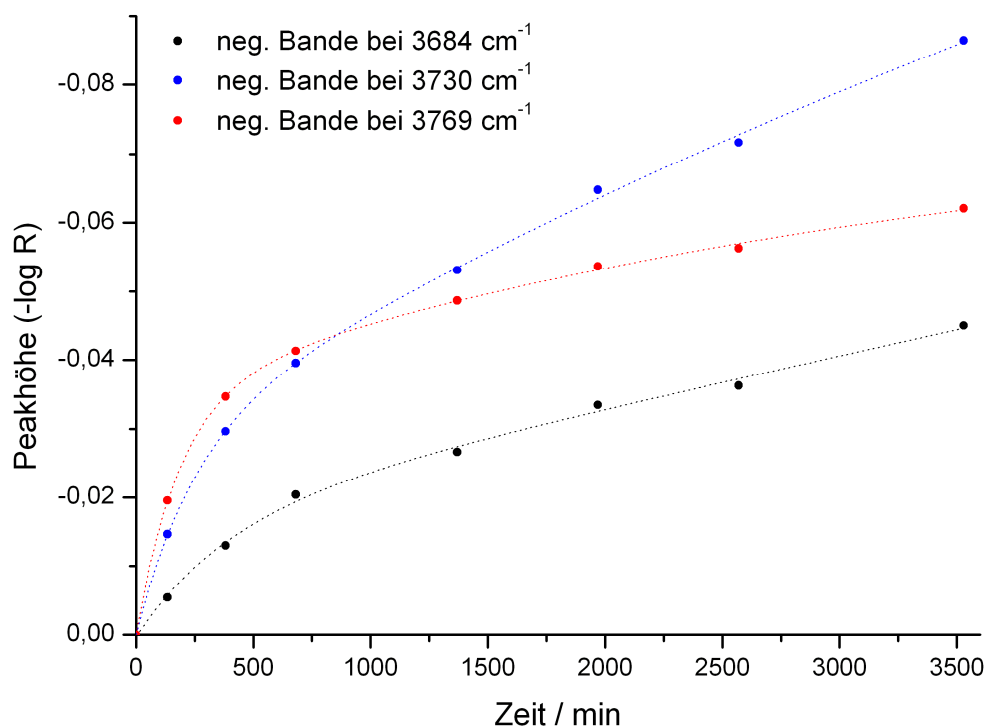


Abbildung 5-58: Signalintensitäten der negativen Banden (Ordinate invertiert).

Die Auftragung zeigt eine eindeutige qualitative Übereinstimmung der negativen Bandenintensitäten mit den Peakhöhen aus Abbildung 5-56. Das konstante Verhältnis der Signale bei 3684 und 3730 cm⁻¹ (in der Abbildung nicht dargestellt) weist erneut auf eine gleiche oder gekoppelte Kinetik der Zunahme beider Banden hin. Die Bande bei 3769 cm⁻¹ zeigt hingegen einen unterschiedlichen Verlauf. Die Ergebnisse sprechen damit für eine Korrelation der oben beschriebenen Zunahme der Peakhöhen mit dem hier aufgezeigten Wachstum der negativen Banden und deuten darauf hin, dass die Zunahme infrarotaktiver Spezies auf dem Katalysator mit einer Abnahme der Oberflächenhydroxylgruppen einhergeht. Eine Abnahme der Anzahl der Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche stünde mit der Vermutung einer Reduktion des Trägermaterials oder einer Belegung dieser Gruppen durch eine Vercokungsprodukte in Einklang.

5.6.2 Versuch mit Propen

Wie eingangs erwähnt wurde Propen als einfachstes Alken mit allylischen Wasserstoffatomen eingesetzt. In Analogie zu Darstellung der Katalysatorspektren in Abbildung 5-51 zeigt

Abbildung 5-59 eine vergleichende Gegenüberstellung eines Katalysatorspektrums unter Stickstoff und des ersten Spektrums unter Propen.

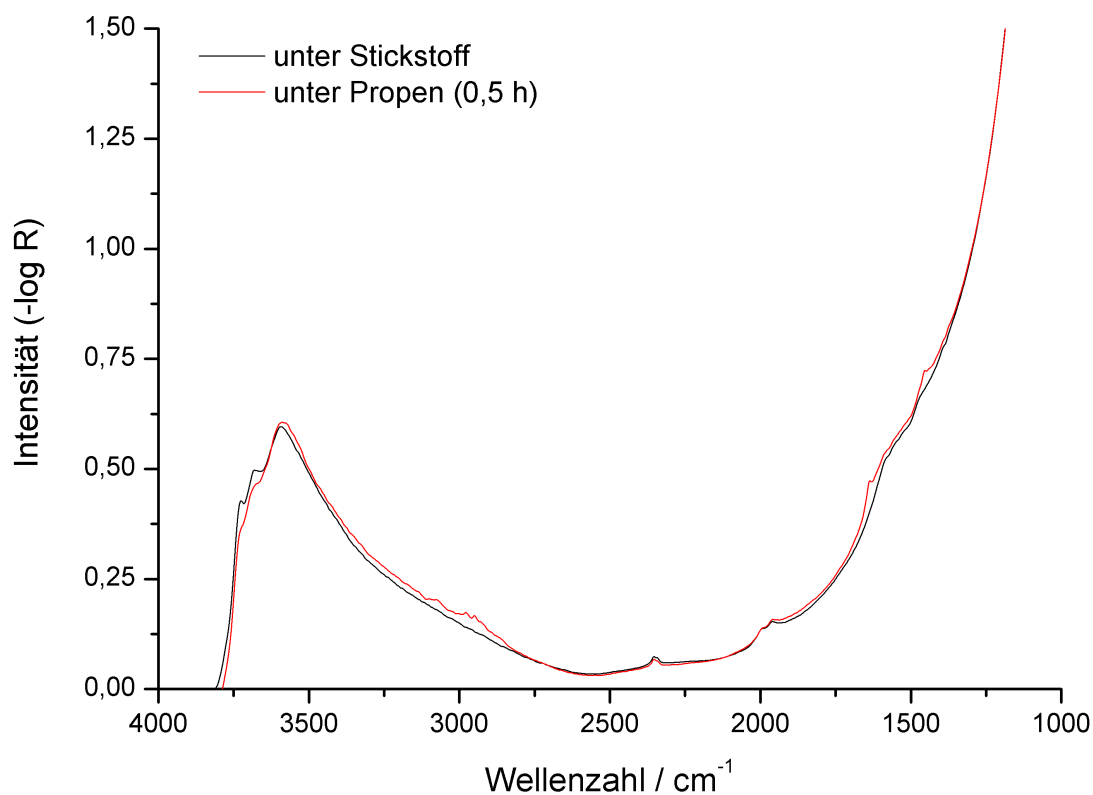


Abbildung 5-59: Vergleich der Katalysatorspektren unter Stickstoff und Propen (80 °C, Normaldruck).

Man erkennt unter Propen eine zwar vergleichsweise geringere aber dennoch signifikante Veränderung des Katalysatorspektrums nach der Zugabe des Alkens. Die aufzeichneten Differenzspektren ($A_n - A_1$) des Katalysators bei der Metathese von 10 % ($L L^{-1}$) Propen in Stickstoff bei einer Temperatur von 80 °C und unter Normaldruck sind in Abbildung 5-60 zu sehen.

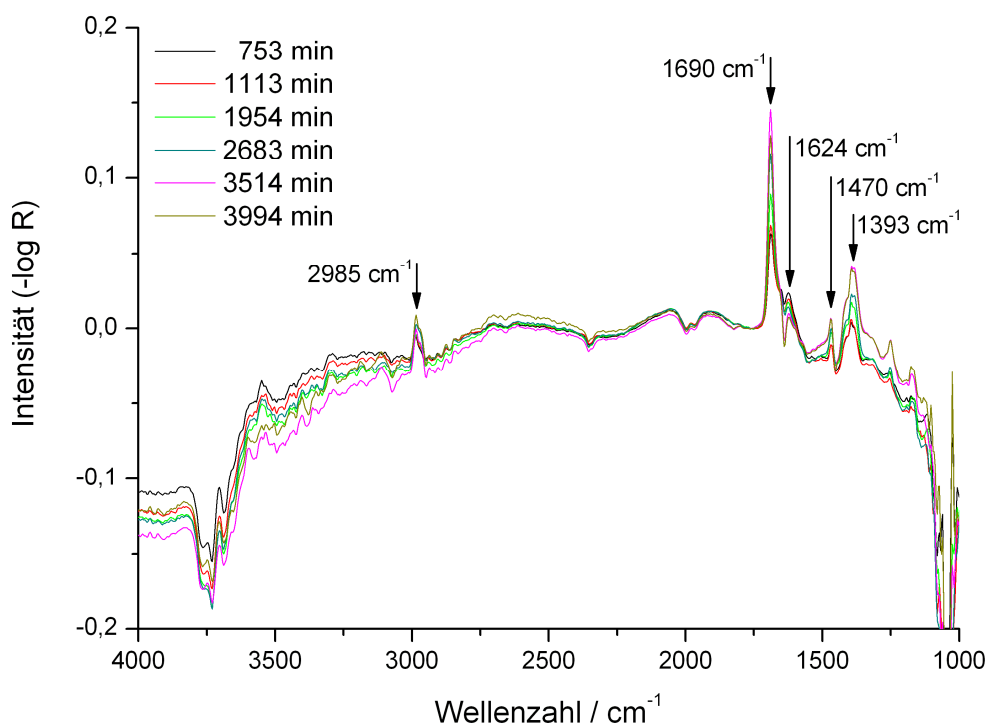


Abbildung 5-60: Differenzspektren bei der Metathese von Propen (80 °C, Normaldruck).

Analog zu den Ergebnissen der Metathese von 1-Buten im vorherigen Abschnitt ist auch bei der Metathese von Propen ein Aufwachsen von Adsorbatbanden auf dem Katalysator zu verzeichnen. Dies äußert sich bei Propen durch eine Gruppe wachsender Banden bei 1393 und 1470 cm⁻¹, einer Gruppe von Banden bei 1624 und 1690 cm⁻¹ sowie eines weiteren einzelnen Peaks bei 2985 cm⁻¹. Der Peak bei 1690 cm⁻¹ weist mit Abstand die höchste Intensität auf. Dennoch sind die Peakintensitäten nach vergleichbaren Reaktionszeiten insgesamt weitaus geringer als bei der Untersuchung mit dem höheren Homologen 1-Buten. Die Zuordnung der Schwingungsmodi der Adsorbate den Banden erfolgt analog zu den korrespondierenden Signalen unter 1-Buten aus dem vorherigen Abschnitt. Sie werden daher hier nicht nochmals aufgeführt.

Die ausgewerteten Höhen der Peaks bei 1690 (Stützstelle 1755 cm⁻¹) und 2986 cm⁻¹ (Stützstelle 3009 cm⁻¹) sind in Abbildung 5-61 gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

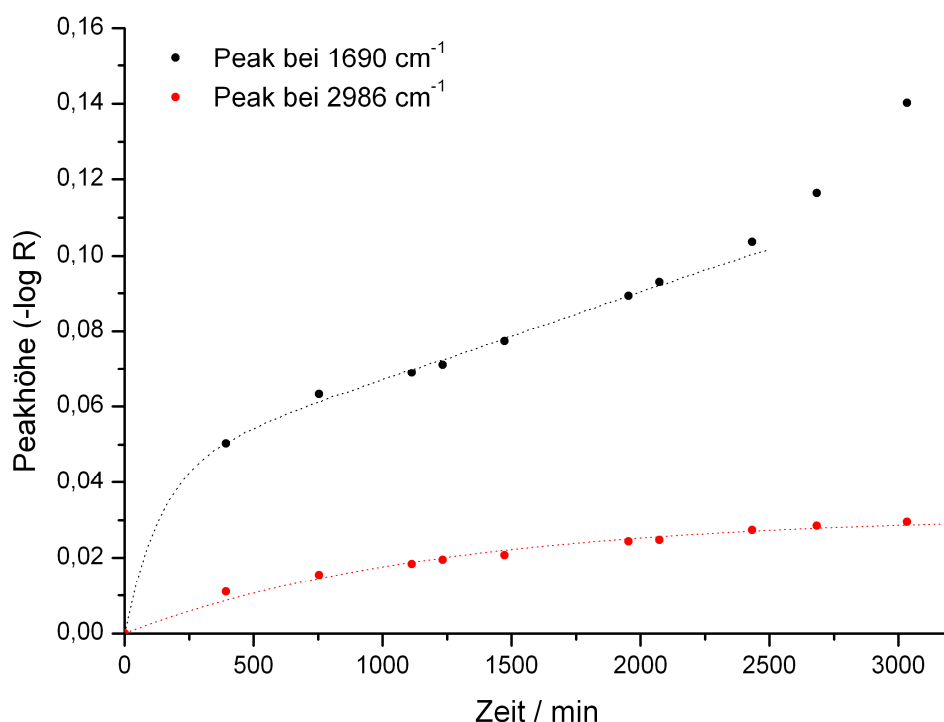


Abbildung 5-61: Zunahme der Peakhöhen unter Propen (80 °C, Normaldruck).

Auch bei dem zeitlichen Verlauf der Peakhöhen zeigt sich eine gewisse Analogie zu den Erkenntnissen aus der Untersuchung mit 1-Buten, allerdings sind die Intensitäten deutlich geringer. Die ausgewerteten Peakhöhen betragen nur etwa die Hälfte der Intensitäten der korrespondierenden Peaks bei der Reaktion mit 1-Buten. Zusätzlich dazu weist die Kurve des Peaks bei 1690 cm⁻¹ bei Reaktionszeiten oberhalb von 2500 min einen unterschiedlichen Verlauf mit zunehmender Steigung auf, welcher bei der Reaktion mit 1-Buten nicht auftritt oder möglicherweise erst nach längeren Versuchsdauern erscheinen würde.

5.6.3 Versuch mit Ethen

Abschließend erfolgte die vergleichende Untersuchung des Katalysators bei der Reaktion mit Ethen als einfachster Modellkomponente für ein Alken ohne Allylfunktion. Einige ausgewählte Differenzspektren des Rheniumoxidkatalysators während der Reaktion mit 10 % (L L⁻¹) Ethen in Stickstoff bei 80 °C und unter Normaldruck sind in Abbildung 5-62 dargestellt.

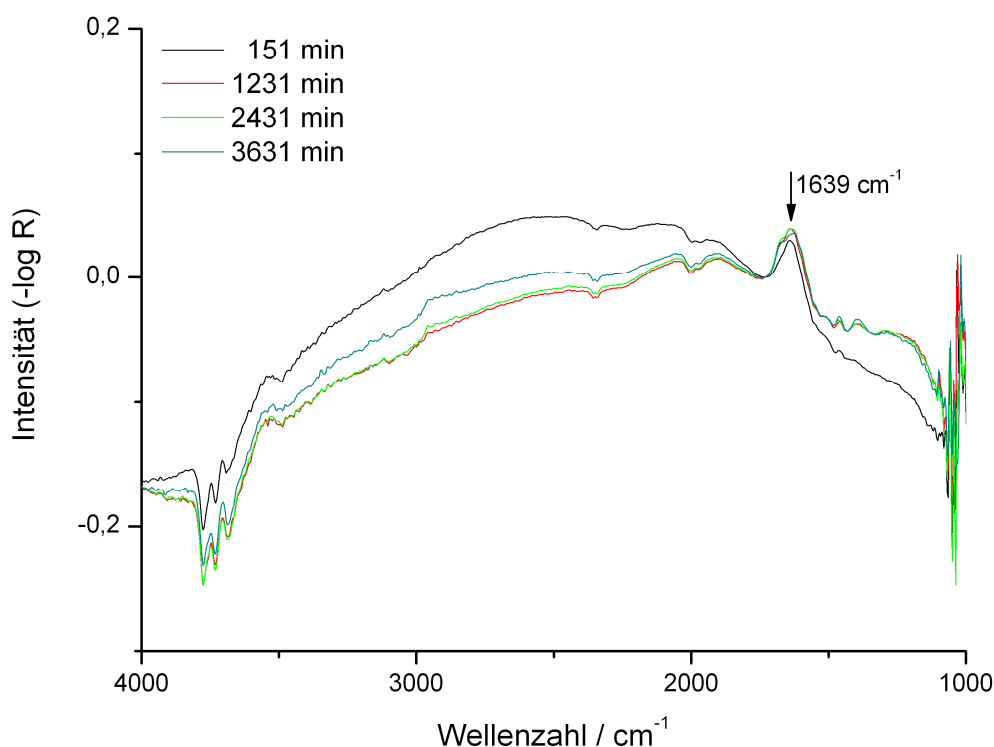


Abbildung 5-62: Differenzspektren bei der Metathese von Ethen (80 °C, Normaldruck).

Verglichen mit den Adsorbatspektren der beiden höheren Homologen kann bei Ethen keine Veränderung hinsichtlich aufwachsender spezifischer Adsorbatbanden mit fortschreitender Versuchsdauer festgestellt werden. Auch die auffällige Bande bei etwa 1639 cm⁻¹ erfährt keine signifikante Veränderung ihrer Intensität. Ihr entwächst möglicherweise eine weitaus kleinere Schulter bei etwa 1672 cm⁻¹, deren geringe Höhe allerdings keine weitere Auswertung erlaubt. Das fehlende Bandenwachstum spricht für ein Ausbleiben der Adsorption von Zwischenstufen, Nebenprodukten, Katalysatorgiften oder weiteren adsorbierten Spezies auf der Katalysatoroberfläche.

Die Ergebnisse stehen in Einklang mit dem von McCoy et. al.^[McC91] beschriebenen Ausbleiben der Initiierungsreaktion aufgrund des fehlenden allylischen Wasserstoffs bei Ethen und unterstützen somit die Theorie der Initiierung über einen π -Allyl-Mechanismus (siehe Abschnitt 3.4.3). Die spektroskopische Technik liefert demnach einen weiteren Beweis für diese Theorie, der mit konventionellen Methoden nur durch die Verwendung isotonenmarkierten Ethens (zur Unterscheidung der Metatheseprodukte) zu erbringen wäre.

5.6.4 Vergleich der Alkene

Eine vergleichende Gegenüberstellung der Adsorbatspektren der Alkene Ethen (blau), Propen (rot) und 1-Buten (schwarz) nach etwa 60 Stunden Reaktionszeit ist in Abbildung 5-63 zu sehen.

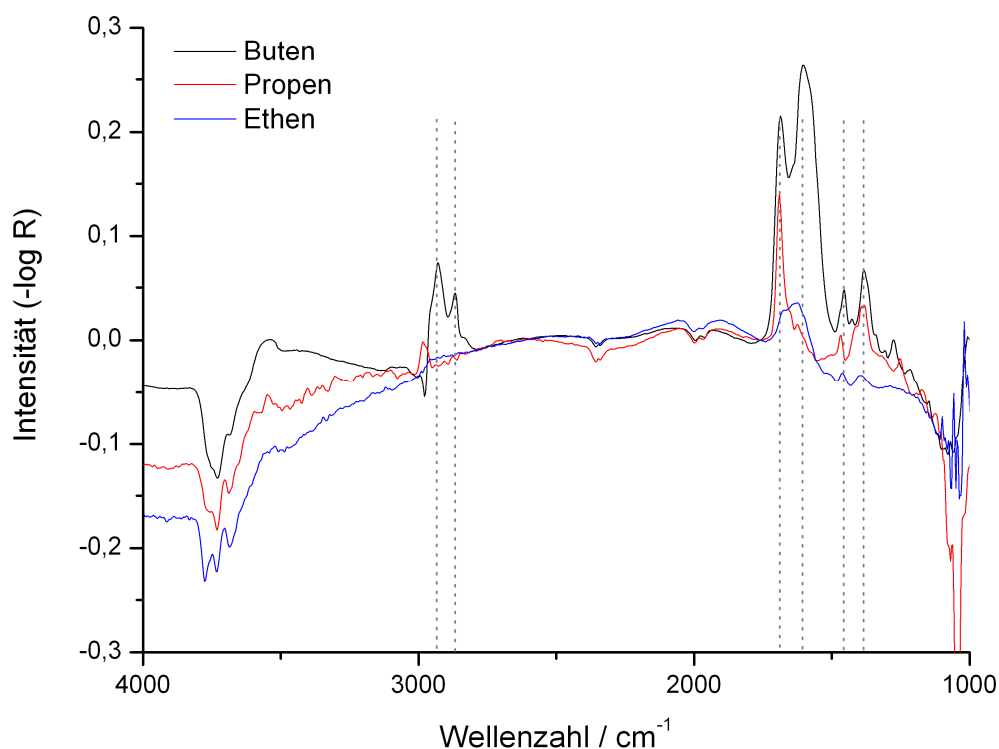


Abbildung 5-63: Differenzspektren der drei Alkene nach 60 Stunden (80 °C, Normaldruck).

Primär auffällig ist das erheblich stärkere Bandenwachstum in den Adsorbatspektren bei Verwendung von 1-Buten, verglichen mit dem bei der Metathese von Propen. Bei Ethen ist, wie schon angesprochen, kein Aufwachsen von Banden zu beobachten. Zudem weisen die Spektren des Katalysators bei der Metathese der drei Alkene leicht unterschiedliche Peaklagen auf. Die beiden Signale bei 1385 und 1454 cm⁻¹ treten offensichtlich bei 1-Buten und bei Propen sowie ansatzweise auch bei Ethen auf. Der Peak bei 1685 cm⁻¹ ist dagegen nur in den Spektren der beiden höheren Homologen zu finden, wohingegen der weitere Peak bei 1605 cm⁻¹ ausschließlich unter 1-Buten auftritt. Die weitere Peakgruppe im Butenspektrum bei 2866 respektive 2931 cm⁻¹ kann in dieser Form in keinem anderen Spektrum gefunden werden. Dagegen weist Propen einen weiteren einzelnen Peak bei 2986 cm⁻¹ auf.

Basierend auf den Zuordnungen der Schwingungsmodi finden sich im Bereich der (C-H)-Valenzschwingungen um etwa 2900 cm⁻¹ bei Buten zwei Signale, die wahrscheinlich

durch die Methyl- und Methylengruppen verursacht werden. Propen hingegen weist nur eine Methyl- aber keine Methylengruppe auf und zeigt demnach nur noch eine Bande. Die Abwesenheit beider Gruppen im Ethen steht demnach im Einklang mit der ausbleibenden Absorption in diesem Bereich.

5.6.5 Versuch mit einer Buten-Ethen-Mischung

Zur weiteren Untersuchung des experimentell gefundenen (siehe Abschnitt 5.5.17) desaktivierungsinhibierenden Effekts von zusätzlich zugesetztem Ethen wurde abschließend die Reaktion einer Mischung mit 5 % (L L^{-1}) 1-Buten und 5 % (L L^{-1}) Ethen in Stickstoff bei 80 °C und unter Normaldruck durchgeführt. Einige ausgewählte Adsorbatspektren des mehrtägigen Experiments sind in Abbildung 5-64 zu sehen.

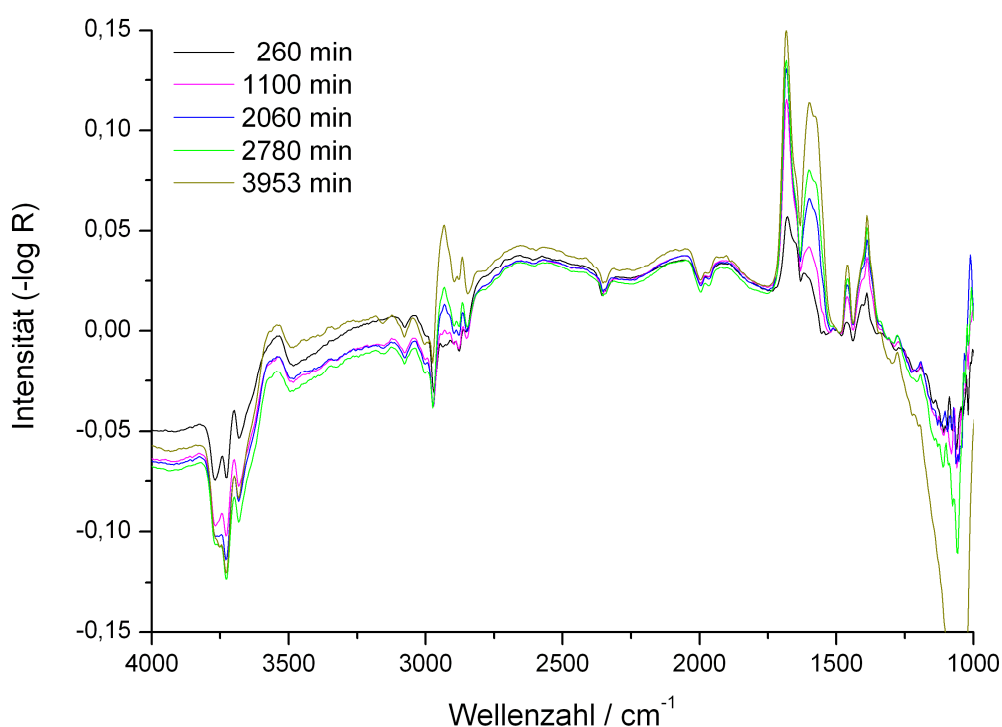


Abbildung 5-64: Differenzspektren unter einer Buten-Ethen-Mischung (80 °C, Normaldruck).

Bei der Reaktion der Mischung ist in Analogie zum reinen 1-Buten (siehe Abschnitt 5.6.1) ebenfalls ein Peakwachstum zu verzeichnen. Die Lage der Adsorbatbanden stimmt erwartungsgemäß mit den gemessenen Banden bei Verwendung von reinem 1-Buten überein. Die ausgewerteten Peakhöhen der Signale bei 1601 und 1682 cm^{-1} sind zum Vergleich in

Abbildung 5-65 zusammen mit den Peakhöhen des Reingases gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

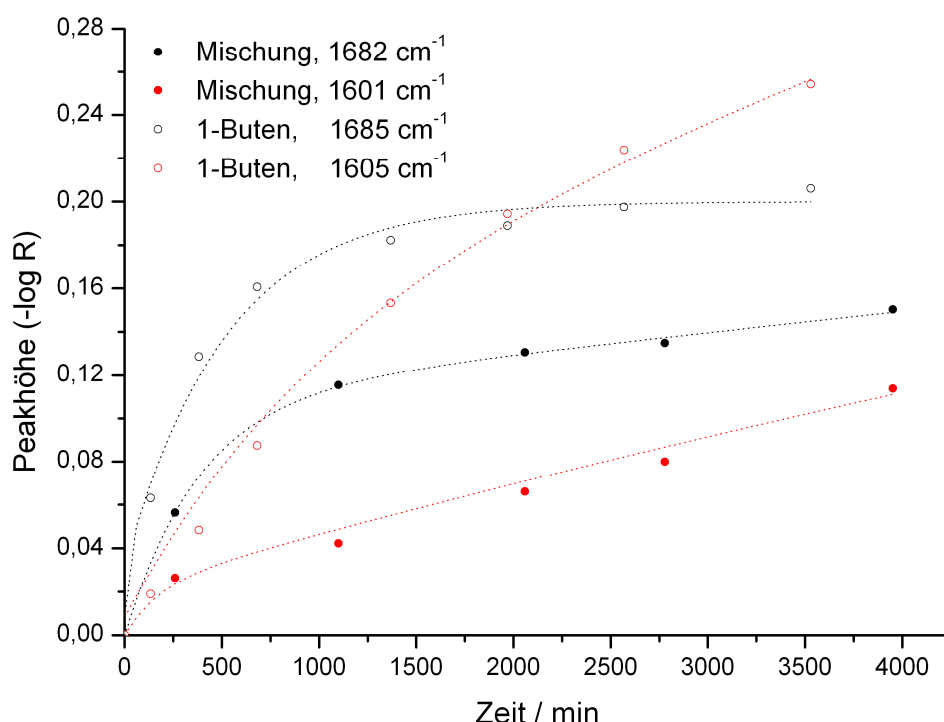


Abbildung 5-65: Zunahme der Peakhöhen mit der Zeit (80 °C, Normaldruck).

Der qualitative zeitliche Verlauf der Peakhöhen ist vergleichbar mit dem Verlauf unter Verwendung reinen 1-Butens. Auch bei der Reaktion der Gasmischung am untersuchten Katalysator sind anhand des Bandenwachstums wieder zwei Prozesse mit unterschiedlicher Kinetik zu unterscheiden, die mit dem Bandenwachstum unter reinem Buten korrelieren. Die Bande bei 1601 cm^{-1} weist anfänglich eine geringere Höhe auf als die bei 1682 cm^{-1} , eine Extrapolation zu längeren Versuchsdauern lässt jedoch auch hier eine Überschneidung der beiden Intensitätsverläufe erwarten.

Insgesamt sind die Intensitäten der Peaks allerdings deutlich geringer als bei dem Versuch mit reinem 1-Buten. Durch den Zusatz von Ethen wird eine merkliche Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit der dargestellten Peakhöhen erzielt. Der Partialdruck des reagierenden 1-Butens beträgt hierbei mit 5 % (L L^{-1}) zwar nur die Hälfte des im Abschnitt 5.6.1 dargestellten Versuchs, jedoch korrelieren die Intensitätsverläufe beider Experimente nicht vollständig mit diesem Verhältnis.

5.7 Spezifische Oberflächen der Katalysatoren

Nach einigen ausgewählten Versuchsreihen wurden die spezifischen Oberflächen der eingesetzten Katalysatoren durch Physisorption von Stickstoff nach BET untersucht. Die Oberflächen der Katalysatoren zweier Versuchsreihen mit reinen, über Molekularsieb getrockneten Alkenen und die einer desaktivierten Ausbauprobe der BASF AG sind in Tabelle 5-12 aufgeführt.

Tabelle 5-12: Spezifische Oberflächen des Katalysators (exemplarisch).

Katalysator	spez. Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
unbehandelter Katalysator	206
Ausbauprobe nach Versuchsreihe mit 1-Buten	181
Ausbauprobe nach Versuchsreihe mit 1-Hexen	142
Ausbauprobe der BASF AG, desaktiviert	144
Ausbauprobe der BASF AG, regeneriert	162

Die Oberflächen wurden an Ausbauproben nach dem letzten Experiment einer kompletten Versuchsreihe bestimmt und beziehen sich demnach immer auf vollständig desaktivierte Katalysatoren. Verglichen mit der spezifischen Oberfläche einer Probe des unbehandelten Katalysators sind die Oberflächen deutlich verringert. Der höchste Oberflächenverlust ist nach der Versuchsreihe mit 1-Hexen als Edukt der Alkenmetathese mit etwa 31 % zu verzeichnen. Möglicherweise sorgen Cokeablagerungen auf dem Katalysator für die Abnahme der aktiven Oberfläche und die damit verbundene Abnahme der Katalysatoraktivität, jedoch korreliert die Größenordnung der Abnahme der spezifischen Oberflächen nicht mit dem vollständigen Aktivitätsverlust.

Aufgrund der geringen verwendeten Katalysatormassen war eine Oberflächenbestimmung nach Reaktivierung eines desaktivierten Katalysators aus eigenen Messungen nur schwer möglich. Dafür wurde eine Ausbauprobe eines desaktivierten Katalysators der BASF AG herangezogen. Mit der oxidativen Behandlung des Katalysators geht eine erneute Erhöhung der spezifischen Oberfläche einher, welche mit der Wiedergewinnung der Aktivität durch die Regeneration des Katalysators in Einklang steht.

